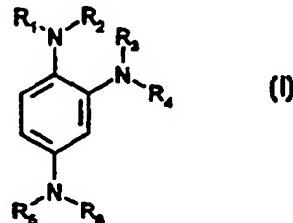




(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/01106 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Januar 1998 (15.01.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03521 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 26 617.3 3. Juli 1996 (03.07.96) DE 196 26 744.7 3. Juli 1996 (03.07.96) DE 196 26 682.3 3. Juli 1996 (03.07.96) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HANS SCHWARZKOPF GMBH [DE/DE]; Hohenzollernring 127, D-22763 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BITTNER, Andreas, Joachim [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Strasse 21, D-63071 Offenbach (DE). KLEEN, Astrid [DE/DE]; Vennhauser Allee 203, D-40627 Düsseldorf (DE). (74) Anwalt: FOITZIK, Joachim, Kurt; Henkel KGaA, Patente (TTP), D-40191 Düsseldorf (DE).			
<p>(54) Title: OXIDATION DYES</p> <p>(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to oxidation dyes which are particularly suitable for dyeing keratin fibres. Said dyes contain as the preliminary oxidation dye at least one diamino aniline of the general formula (I), in which R₁ to R₆ independently of each other are hydrogen, a (C₁-C₄) alkyl group, a hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl group, a (C₁-C₄)-alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl group, an amino-(C₂-C₃)-alkyl group in which the amino group can also have one or two (C₁-C₄)-alkyl radicals, or a 2,3-dihydroxypropyl group provided that not all substituents R₁ to R₆ are simultaneously hydrogen, and R₁ and R₂ and/or R₃ and R₄ and/or R₅ and R₆ along with the nitrogen atom to which they are attached are also an aziridine ring, an azetidine ring, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, an azepane ring, an azocine ring or a morpholino group, thiomorpholino group or piperazino group which has another substituent R₇ on the nitrogen atom which is selected from hydrogen, a (C₁-C₄) alkyl group, a hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl group, a (C₁-C₄)-alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl group, an amino-(C₂-C₃)-alkyl group or a 2,3-dihydroxypropyl group, and the three remaining hydrogen atoms on the benzol ring can also be replaced independently of each other by a halogen atom or a (C₁-C₄) alkyl group, or the physiologically tolerable salts thereof with inorganic and organic acids. Shades of colour are obtained which have a high level of brilliancy and colour fastness.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Oxidationsfärbemittel, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukt mindestens ein Diaminoanilin der allgemeinen Formel (I), in der R₁ bis R₆ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine Amino-(C₂-C₃)-alkylgruppe, bei der die Aminogruppe auch einen oder zwei (C₁-C₄)-Alkylreste tragen kann, oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R₁ bis R₆ gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ und/oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-Ring oder eine Morpholino-, Thiomorpholino- oder Piperazinogruppe, die am Stickstoffatom einen weiteren Substituenten R₇ trägt, der ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkyl-, einer Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder einer 2,3-Dihydroxypropylgruppe und die drei verbliebenen Wasserstoffatome am Benzolring unabhängig voneinander auch ersetzt sein können durch ein Halogenatom oder eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, oder deren physiologisch verträgliche Salze mit anorganischen und organischen Säuren enthalten, eignen sich hervorragend zum Färben keratinischer Fasern. Es werden Farbnuancen mit hoher Brillanz und Echtheit erhalten.</p>			



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tadschikistan
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Newzeeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

„Oxidationsfärbemittel“

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel mit speziellen Diaminoanilinen als Oxidationsfarbstoffvorprodukten.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoff(vorprodukt)e müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden beispielsweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Amino-pyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole sowie Pyridin-Derivate

verwendet. Beziiglich der einzelnen verwendbaren Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt, Bezug genommen.

In der Regel gelingt es nicht, mit Hilfe einer einzigen Kuppler/Entwicklerkombination zu natürlichen Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine natürlich wirkende Färbung zu erhalten.

So enthalten viele mit den bekannten Kuppler-Entwickler-Kombinationen erhältliche intensiv-blaue Farbtöne einen deutlichen Rotanteil. Insbesondere bei helleren Nuancen, aber auch für die Erzielung von Naturnuancen, die eine ausreichende Farbtiefe und eine ausreichende Grauabdeckung erreichen sollen, ist der Rotanteil nachteilig.

Es besteht daher nach wie vor der Bedarf an Kuppler-Entwickler-Kombinationen, die eine intensive Färbung im klaren Blaubereich und insbesondere einen reinen Schwarzton ergeben, der weder blau- noch rotstichig ist.

Weiterhin steigt mit wachsender Anzahl der eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte auch das Risiko eines uneinheitlichen Färbeergebnisses, eines schlechteren Egalisierungsvermögens sowie weniger guter Echtheitseigenschaften.

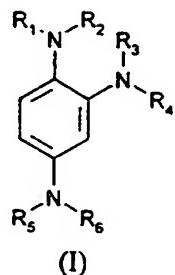
Es besteht somit weiterhin ein Bedarf an neuen Oxidationsfarbstoffvorprodukten, die es insbesondere auch gestatten, natürliche Färbungen auf Basis einer geringeren Zahl von eingesetzten Farbstoffvorprodukten zu erhalten.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Verbindungen zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aufgrund ihrer besonderen elektronischen Struktur diese Forderungen besonders gut erfüllen. Insbesondere können mit ihnen Färbungen im „reinen Schwarz“ erzielt werden, ebenso sehr natürliche Blond- und insbesondere Brauntöne.

Weiterhin weisen diese Verbindungen überraschenderweise sowohl ausgeprägte Kuppler- als auch ausgeprägte Entwicklereigenschaften auf. Dadurch werden bereits mit einer geringen Anzahl weiterer Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler- und/oder Entwicklertyp eine Vielzahl von Farbtönen zugänglich, ohne daß die häufig bei gleichzeitiger Verwendung einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten beobachteten Egalisierungs- und Echtheitsprobleme auftreten.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Oxidationsfärbemittel zum Färben keratinischer Fasern, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukt mindestens ein Diaminoanilin der allgemeinen Formel (I),



in der R₁ bis R₆ unabhängig voneinander stehen für

- Wasserstoff,
- eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe,
- eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe,
- eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe,
- eine Amino-(C₂-C₃)-alkylgruppe, bei der die Aminogruppe auch einen oder zwei (C₁-C₄)-alkylreste tragen kann, oder
- eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe

mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R₁ bis R₆ gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und

R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ und/oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-Ring oder eine Morpholino-, Thiomorpholino- oder Piperazinogruppe, die am Stickstoffatom einen weiteren Substituenten R₇ trägt, der ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkyl-, einer Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder einer 2,3-Dihydroxypropylgruppe

und die drei verbliebenen Wasserstoffatome am Benzolring unabhängig voneinander auch ersetzt sein können durch ein Halogenatom oder eine (C_1 - C_4)-Alkylgruppe, oder deren physiologisch verträgliche Salze mit anorganischen und organischen Säuren enthalten.

Die Herstellung dieser Verbindungen kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Hierzu wird ausdrücklich auf die Ausführungen im Beispielteil verwiesen.

Besonders hervorragende Färbeeigenschaften zeigen Mittel, die eine Verbindung der Formel (I) enthalten, bei denen mindestens zwei der Gruppen R_1 bis R_6 nicht für Wasserstoff stehen.

Ebenfalls bevorzugt sind solche Verbindungen gemäß Formel (I), bei denen mindestens eine der Gruppen $-NR_1R_2$, $-NR_3R_4$ oder $-NR_5R_6$ für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-Ring oder eine Morphinolino-, Thiomorpholinolino- oder Piperazinogruppe, die am Stickstoffatom einen weiteren Substituenten R_7 trägt, der ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer (C_1 - C_4)-Alkyl-, einer Hydroxy-(C_2 - C_3)-alkyl-, einer (C_1 - C_4)-Alkoxy-(C_2 - C_3)-alkyl-, einer Amino-(C_2 - C_3)-alkyl- oder einer 2,3-Dihydroxypropylgruppe, steht.

Bevorzugte Gruppen R_1 bis R_6 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl und 3-Hydroxypropyl.

Bevorzugte Gruppen $-NR_1R_2$, $-NR_3R_4$ und $-NR_5R_6$ sind Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Morphinolino und Piperazin, wobei letztere am anderen Stickstoffatom Wasserstoff trägt.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z.B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, vorliegen. Weitere, zur Salzbildung geeignete Säuren sind Phosphorsäure sowie Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Zitronensäure. Die im weiteren aufgeführten Aussagen zu den Verbindungen gemäß Formel (I) beziehen daher immer diese Salze mit ein.

Unter Keratinfasern sind Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfarbstoffe in erster Linie zum

Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten die Verbindungen gemäß Formel (I) bevorzugt in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Unter dem „gesamten Oxidationsfärbemittel“ oder „gesamten Färbemittel“ wird hier und im folgenden das Mittel verstanden, das dem Anwender zur Verfügung gestellt wird. Dieses Mittel kann, je nach Formulierungsform, entweder direkt, oder nach dem Mischen mit Wasser oder z.B. einer wäßrigen Lösung eines Oxidationsmittels auf das Haar aufgebracht werden.

Die Verbindungen gemäß Formel (I) können in den erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemitteln sowohl als Entwickler- als auch als Kuppler-Komponenten wirken.

Gemäß einer ersten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel lediglich die Verbindungen der Formel (I) als Oxidationsfarbstoffvorprodukte.

Die Zahl der zugänglichen Farbnuancen wird aber deutlich erhöht, wenn das Mittel neben den Verbindungen gemäß Formel (I) noch mindestens ein weiteres Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält.

Gemäß einer zweiten, bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel daher noch mindestens ein weiteres Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenyldiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind 1,7-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol, 2-Methylresorcin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol und 2,4-Diaminophenoxyethanol.

Selbstverständlich umfaßt diese Ausführungsform auch die Verwendung mehrerer zusätzlicher Kupplerkomponenten. Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkombinationen sind

- Resorcin, m-Phenyldiamin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol
- 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin
- Resorcin, m-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol
- 3-Methyl-4-aminoanilin, m-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol, 2-Amino-3-hydroxypyridin
- 2-Methylresorcin, m-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol, 2-Amino-3-hydroxypyridin

Gemäß einer zweiten, bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfundungsgemäßen Mittel daher, gewünschtenfalls neben einem weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp, noch mindestens ein weiteres Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenyldiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-1,4-diaminobenzol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-Diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin und 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Methylamino-4-aminophenol und 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin.

Selbstverständlich umfaßt diese Ausführungsform auch die Verwendung mehrerer zu-

sätzlicher Entwicklerkomponenten. Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkombinationen sind

- p-Toluylendiamin, p-Phenylendiamin
- 3-Methyl-4-aminoanilin, p-Toluylendiamin
- p-Toluylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol
- p-Toluylendiamin, 2-Methylamino-4-aminophenol
- 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol
- 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Toluylendiamin

Üblicherweise werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 im Färbemittel enthalten sein können. Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorprodukten liegt in der Regel bei höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Gemäß einer vierten, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel, gegebenenfalls neben weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukten, zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen zusätzlich direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylen diamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Basic Brown 17, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, (N-2,3-Dihydroxypropyl-2-nitro-4-trifluormethyl)amino-benzol und 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoff bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte,

Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die zwingend oder fakultativ enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Übliche Konfektionierungsformen für die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel sind Mittel auf Basis von Wasser oder nichtwässrigen Lösungsmitteln sowie Pulver.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Dabei werden die erfindungsgemäßen Färbemittel bevorzugt auf einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 insbesondere von 9 bis 10, eingestellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül

Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH₂-CH₂O)_x-CH₂-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(-CH₂-CH₂O)_x-SO₃H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C8-C22-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, bei-spielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethyl-ammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammonium-glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8-C18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyl-iminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkytaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C12-18-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykol-ethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol

- Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C12-C22-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C8-C22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylaminopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Dialkylammo-

niummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammonium-methosulfate und die entsprechenden Produkte der Dehyquat®-Serie.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetallocxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,

- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummien, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Faktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- Alkalisierungsmittel wie beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3.
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,

- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfundungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff oder einem in dem Mittel enthaltenen oder diesem unmittelbar vor der Anwendung zugefügten Oxidationsmittel erfolgen.

Gemäß einer ersten, bevorzugten Ausführungsform wird ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt. Dies ist besonders in solchen Fällen vorteilhaft, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Alkaliborat in Frage. Gemäß einer besonders bevorzugten Variante dieser Ausführungsform wird das erfundungsgemäße Färbemittel unmittelbar vor der Anwendung mit der Zubereitung des Oxidationsmittels, insbesondere einer wässrigen H₂O₂-Lösung, vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nach-

waschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Oxidationsfarbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooniert.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform erfolgt die Ausfärbung mit Luftsauerstoff. Dabei ist es vorteilhaft, dem erfindungsgemäßen Färbemittel einen Oxidationskatalysator beizugeben. Geeignete Oxidationskatalysatoren sind Metallsalze bzw. Metallkomplexe, wobei Übergangsmetalle bevorzugt sein können. Bevorzugte sind dabei Kupfer, Mangan, Kobalt, Selen, Molybdän, Wismut und Ruthenium-Verbindungen. Kupfer(II)-chlorid, -sulfat und -acetat können bevorzugte Oxidationskatalysatoren sein. Als Metallkomplexe können die Komplexe mit Ammoniak, Ethylendiamin, Phenanthrolin, Triphenylphosphin, 1,2-Diphenylphosphinoethan, 1,3-Diphenylphosphinopropan oder Aminosäuren bevorzugt sein. Die Metallsalze oder Metallkomplexe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Selbstverständlich ist es auch möglich, in einem Mittel mehrere Oxidationskatalysatoren einzusetzen. Bezüglich der Herstellung geeigneter Katalysatoren wird auf die entsprechende Offenbahrung in EP 0 709 365 A1 (Seite 4, Zeilen 19 bis 42) verwiesen, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Diaminoanilinen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Färbung von keratinischen Fasern.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern

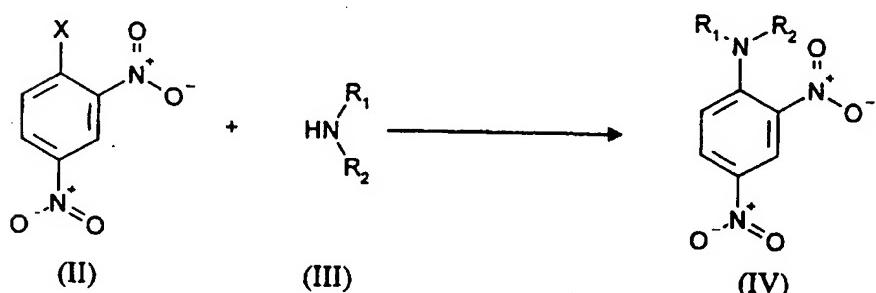
Beispiele

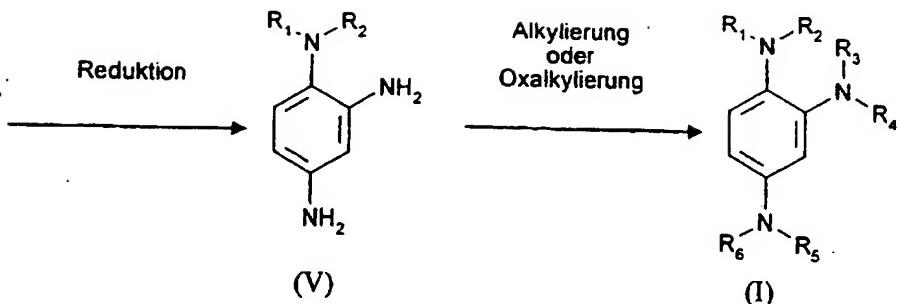
1. Herstellungsverfahren.

1.1. Allgemeine Herstellungsverfahren

1.1.1. Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 2,4-Dinitrohalogenbenzolen
Nach einem ersten Verfahren werden die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt, indem 2,4-Dinitrohalogenbenzole der allgemeinen Formel (II), worin X = Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, mit Aminen der allgemeinen Formel (III), worin R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in alkalischem Reaktionsmedium gegebenenfalls unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren zu 2,4-Dinitro-anilinen der allgemeinen Formel (IV) umgesetzt werden. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Methyl- oder Benzyl-tri(C₆-C₈)alkylammoniumchlorid. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls in einem Autoklaven unter Druck erfolgen, wenn der Siedepunkt des Amins niedriger als die Reaktionstemperatur oder der Umsatz sonst nicht vollständig ist. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) werden zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (V) reduziert, gegebenenfalls zu den erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) alkyliert oder oxalkyliert und gegebenenfalls mit anorganischen oder organischen Säuren in deren Salze überführt.

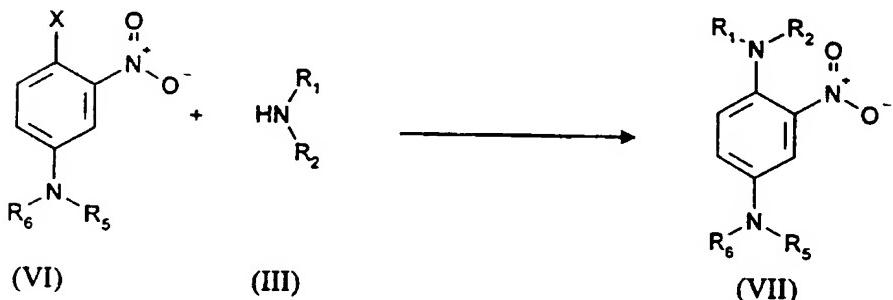
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind übliche chemische Grundstoffe und können käuflich erworben werden.





1.1.2. Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 4-Amino-2-nitrohalogenbenzolen

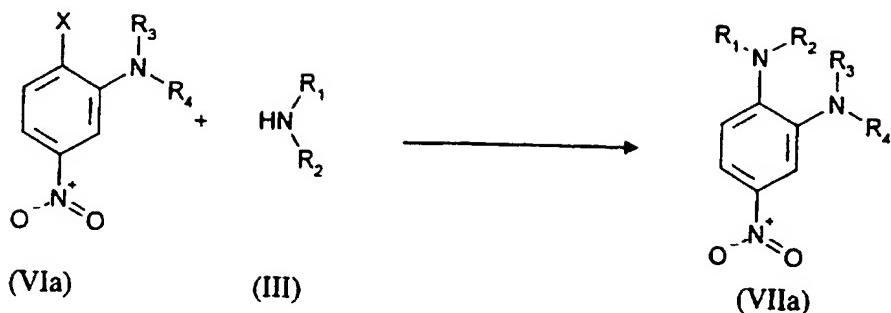
Nach einem zweiten Verfahren können die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dadurch erhalten werden, daß substituierte 4-Amino-2-nitrohalogenbenzole der allgemeinen Formel (VI) mit Aminen der allgemeinen Formel (III) zunächst zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) umgesetzt werden.



Die Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) werden durch Reduktion und gegebenenfalls anschließende Alkylierung oder Oxalkylierung in die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) überführt.

1.1.3 Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 2-Amino-4-nitrohalogenbenzolen

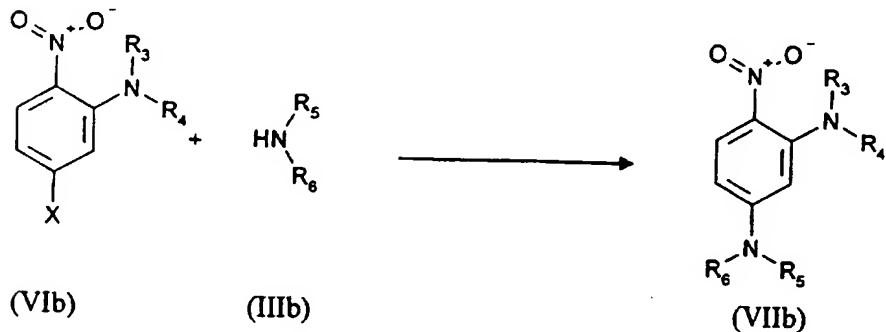
Nach einem dritten Verfahren können die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dadurch erhalten werden, indem substituierte 2-Amino-4-nitrohalogenbenzole der allgemeinen Formel (VIa) mit Aminen der allgemeinen Formel (III) zunächst zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIIa) umgesetzt werden.



Die Verbindungen der allgemeinen Formel (VIIa) werden durch Reduktion und gegebenenfalls anschließende Alkylierung oder Oxalkylierung in die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) überführt.

1.1.4. Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 3-Amino-4-nitrohalogenbenzolen

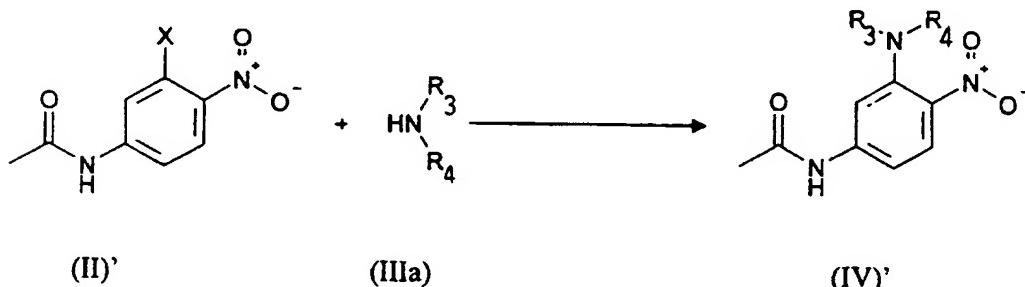
Nach einem vierten Verfahren können die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dadurch erhalten werden, indem substituierte 3-Amino-4-nitrohalogenbenzole der allgemeinen Formel (VIb) mit Aminen der allgemeinen Formel (IIIb) zunächst zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIIb) umgesetzt werden.



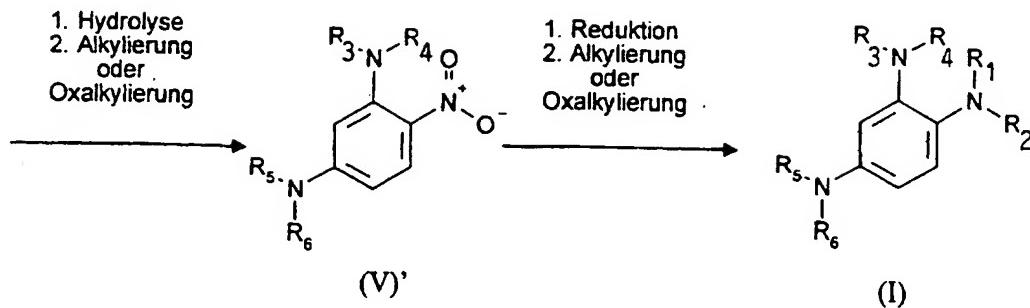
Nach Reduktion und gegebenenfalls weiterer Alkylierung oder Oxalkylierung werden dann die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhalten und diese gegebenenfalls mit einer anorganischen oder organischen Säure in deren Salz überführt.

1.1.5. Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 2-Nitro-5-acetylaminohalogenbenzenen

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden hergestellt, indem 2-Nitro-5-acetylaminohalogenbenzole der allgemeinen Formel (II)', worin X = Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, mit Aminen der allgemeinen Formel (IIIa), worin R₃ und R₄ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, in alkalischem Reaktionsmedium gegebenenfalls unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren zu 2-Nitro-5-acetylaminanilinen der allgemeinen Formel (IV)' umgesetzt werden. Diese werden zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (V)' hydrolysiert und gegebenenfalls alkyliert oder oxalkyliert und dann weiter reduziert und gegebenenfalls zu den erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) alkyliert oder oxalkyliert. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Methyl- oder Benzyl-tri(C₆-C₈)alkylammoniumchlorid. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls in einem Autoklaven unter Druck erfolgen, wenn der Siedepunkt des Amins niedriger als die Reaktionstemperatur oder der Umsatz sonst nicht vollständig ist.

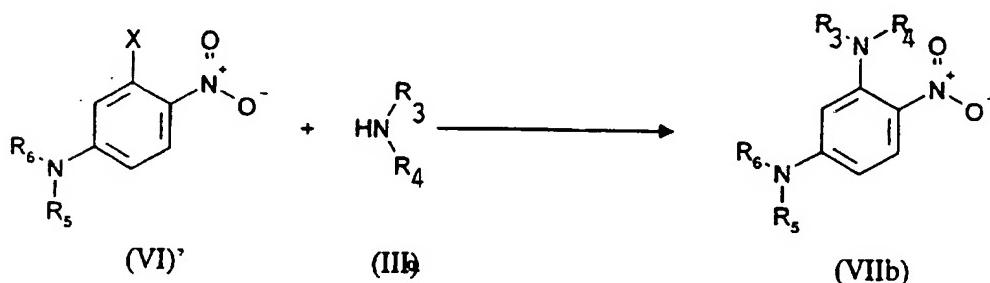


Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) sind übliche chemische Grundstoffe und können käuflich erworben werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)' werden durch Hydrolyse und gegebenenfalls Alkylierung oder Oxalkylierung, Reduktion und gegebenenfalls weitere Alkylierung oder Oxalkylierung in die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls mit Säuren in deren Salze überführt.



1.1.6. Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 2-Nitro-5-aminohalogenbenzolen

Nach einem weiteren Verfahren können die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dadurch erhalten werden, daß substituierte 2-Nitro-5-aminohalogenbenzole der allgemeinen Formel (VI)', wobei R₅ und R₆ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Aminen der allgemeinen Formel (III) zunächst zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIIb) umgesetzt werden

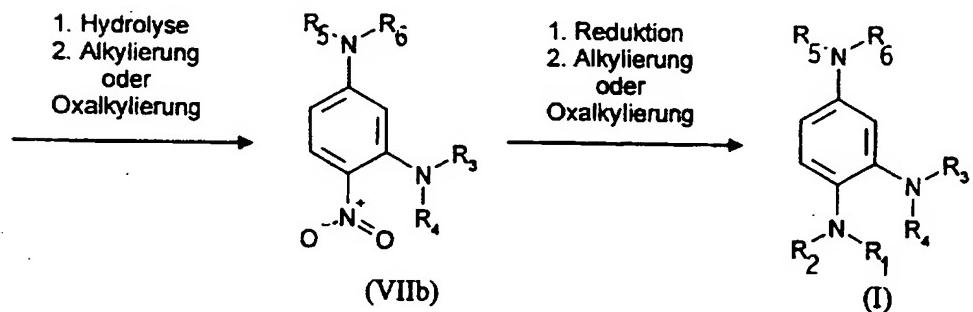
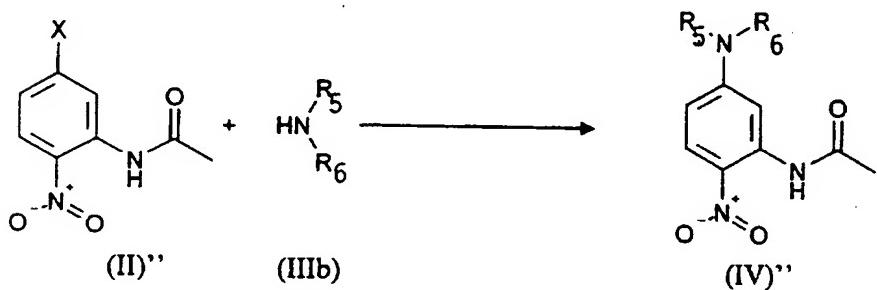


Die Verbindungen der allgemeinen Formel (VIIb) werden dann durch Reduktion und gegebenenfalls anschließende Alkylierung oder Oxalkylierung in die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) überführt.

1.1.7. Allgemeines Herstellungsverfahren, ausgehend von 4-Nitro-3-acetaminohalogenbenzolen

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden hergestellt, indem 4-Nitro-3-acetaminohalogenbenzole der allgemeinen Formel (II)", worin X = Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, mit Aminen der allgemeinen Formel (IIIb), worin R₅ und R₆ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, in alkalischem Reaktionsmedium

gegebenenfalls unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren zu substituierten 4-Nitro-3-acetaminoanilinen der allgemeinen Formel (IV)" umgesetzt werden. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Methyl- oder Benzyl-tri(C₆-C₈)alkylammoniumchlorid. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls in einem Autoklaven unter Druck erfolgen, wenn der Siedepunkt des Amins niedriger als die Reaktionstemperatur oder der Umsatz sonst nicht vollständig ist. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)" werden zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIIb) hydrolysiert und gegebenenfalls nach Alkylierung oder Oxalkylierung reduziert und zu den erfundungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter alkyliert oder oxalkyliert und gegebenenfalls mit anorganischen oder organischen Säuren in deren Salze überführt. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIb) sind übliche chemische Grundstoffe und können käuflich erworben werden.

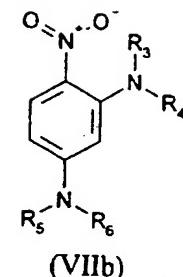
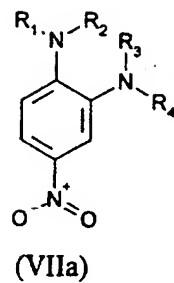
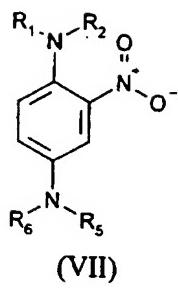


1.2. Allgemeine Bemerkungen zur den Herstellungsverfahren

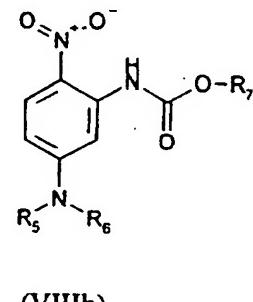
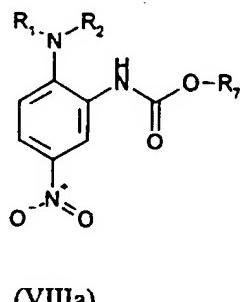
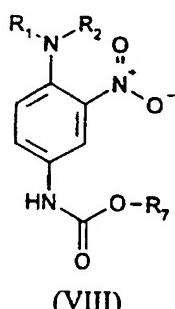
Die erste Stufe dieser Verfahren besteht prinzipiell im Austausch eines Halogensubstituenten gegen einen Amin-Substituenten am Phenylring. Bei den bekannten Verfahren wird üblicherweise mit einem Aminüberschuß von etwa 40-80% gearbeitet; die Produkte werden in Ausbeuten von ca. 90 % und mit einer Reinheit von 95-96 % erhalten. Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß höhere Ausbeuten bei gleicher oder besserer Reinheit und schnellerem Umsatz erzielt werden, wenn der Aminüberschuß 30 % und weniger, insbesondere 5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die eingesetzten Mengen der Verbindung gemäß Formel (II), (VI), (VIa), (VIb), (II)', (VI)' und (II)'' beträgt. Die Umsetzung der Amine (III), (IIIa) oder (IIIb) mit Verbindungen der Formel (II), (VI), (VIa), (VIb), (II)', (VI)' und (II)'' erfolgt bevorzugt in Gegenwart von Alkalicarbonaten als säurebindenden Mitteln. Es ist ebenfalls bevorzugt, die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durchzuführen. Die Verwendung eines oder mehrerer Phasentransferkatalysatoren, z.B. Methyl- oder Benzyl-tri(C₆-C₈)alkylammoniumchlorid, bei dieser Reaktion ist ebenfalls bevorzugt. Schließlich wird die Reaktion bevorzugt unter einem Druck von 1 bis 15 bar, insbesondere von 1 bis 8 bar und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 bar, durchgeführt.

Die Verbindungen beispielsweise der allgemeinen Formel (VI), (VIa), (VIb), (V)' und (VIIb) sind erhältlich, indem Verbindungen der Formel (VI), (VIa), (VIb) (V)' und (VIIb), für die R₃ und R₄ bzw. R₅ und R₆ = Wasserstoff ist, alkyliert oder oxalkyliert werden; dies gelingt, indem man diese Verbindungen in einem inerten Lösungsmittel mit Dialkylsulfat, Alkyhalogenid oder Alkylenoxiden umsetzt oder durch die Umlagerung von daraus hergestellten Carbamaten und anschließende Behandlung mit den vorgenannten Alkylierungsmitteln.

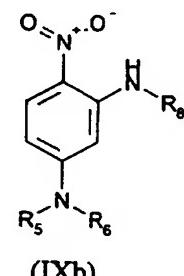
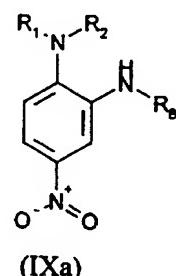
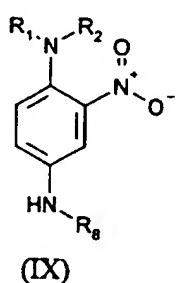
Die Umsetzung beispielsweise der Verbindungen der Formel (V)', (VII), (VIIa) oder (VIIb) [R₃ und R₄ = Wasserstoff bzw. R₅ und R₆ = Wasserstoff] mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester oder Chlorameisensäure-3-chlorpropylester kann in Anlehnung an die bekannte selektive Hydroxyalkylierung eines Amins mit Chlorameisensäurechloralkylester mit anschließender basischer Behandlung der Chloralkylcarbamate erfolgen. Nach diesem Verfahren wird beispielsweise eine Verbindung der Formel (VII), (VIIa) oder (VIIb), in der R₃, R₄, R₅ und R₆ Wasserstoff bedeuten,



in einem inerten Lösungsmittel mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester oder Chlorameisensäure-3-chlorpropylester zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII), (VIIIa) oder (VIIIb) umgesetzt, worin R₇ = CH₂CH₂Cl oder CH₂CH₂CH₂Cl ist,



die in einem Lösungsmittel mit Basen zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (IX), (IXa) oder (IXb), worin R₈ = CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂CH₂OH ist, umgesetzt



werden, die mit bekannten Alkylierungsmitteln oder Oxalkylierungsmitteln zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), (VIIa) oder (VIIb), wobei R₁ bis R₆ die bereits angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt werden, die nach Reduktion und gegebenenfalls nach weiterer Alkylierung oder Oxalkylierung die Verbindungen der

allgemeinen Formel (I) ergeben.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann durch Reduktion der Verbindungen der allgemeinen Formel (V)', (IV), (VII), (VIIa) oder (VIIb), gegebenenfalls nach Alkylierung oder Oxalkylierung, mit unedlen Metallen oder durch katalytische Reduktion erfolgen.

Bei der katalytischen Reduktion werden übliche Katalysatoren, z. B. Raney-Nickel, Palladium auf Aktivkohle oder Platin auf Aktivkohle, eingesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und 120 °C, vorzugsweise zwischen 35 und 100 °C, der Druck liegt zwischen Normaldruck und 20 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 7 bar. Als Lösungsmittel finden übliche Lösungsmittel wie Wasser, Toluol, Eisessig, niedere Alkohole oder Ether Verwendung. Nach erfolgter Reduktion und Abtrennung des Katalysators kann das Produkt der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls nach Alkylierung oder Oxalkylierung, durch Abziehen des Lösungsmittels unter einem Schutzgas in freier Form isoliert werden. Als Alkylierungsmittel haben sich die bekannten Verbindungen Dimethyl- und Diethylsulfat und als Oxalkylierungsmittel die bekannten Verbindungen Ethylenoxid und Propylenoxid bewährt. Das Produkt nach der allgemeinen Formel (I) wird vorzugsweise unter einem Schutzgas durch Zugabe einer 1,0- bis 1,1-äquivalenten Menge einer Säure in ein Salz überführt, das entweder direkt ausfällt, oder nach Abzug des Lösungsmittels erhalten wird.

Als anorganische Säuren sind z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und als organische Säuren Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Citronensäure zur Salzbildung geeignet.

1.3. Herstellung spezieller Verbindungen gemäß Formel (I)

Die hergestellten Verbindungen sind durch IR- bzw. IR- (KBr-Preßling) und ¹H-NMR-Spektren (in D₆-DMSO) charakterisiert worden. Bei den IR-Spektren sind nur die sehr starken und starken Banden aufgeführt. Bei den Angaben zu den ¹H-NMR-Spektren bedeuten s Singulett, d Dublett, dd Dublett vom Dublett, t Triplet, q Quartett, qt Quintett, m Multiplett, ³J bzw. ⁴J die Kopplungen über drei bzw. vier Bindungen, sowie H², H³, H⁴, H⁵ und H⁶ die Wasserstoffatome in Position 2, 3, 4, 5 bzw. 6 des Benzolrings.

1.3.1. Darstellung von N,N-Dimethyl-2,4-diaminoanilin-sulfat

Stufe a) N,N-Dimethyl-2,4-dinitroanilin

In 500 ml Dimethylsulfoxid wurden 97,3 g (0,5 Mol) 2,4-Dinitroanilin gelöst und 141,9 g (1,0 Mol) Methyliodid unter Rühren zugetropft. Man rührte die Mischung, bis sich alles gelöst hatte und tropfte dann langsam 112,2 g (1,0 Mol) 50 %ige Kalilauge zu. Unter Rühren ließ man auf Raumtemperatur und anschließend im Eisbad auf 10 °C abkühlen, wobei das Produkt ausfiel. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, zweimal mit ca. 100 ml Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 92,1 g (87,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 90 °C (Zers.)

IR: 3356 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3115, 2928 cm⁻¹ (ν CH), 1622 cm⁻¹ (ν C=C), 1587, 1523 cm⁻¹ (ν_w NO₂), 1337, 1311 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,83 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,68 Hz); 8,27 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,58 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,59 Hz); 7,27 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,59 Hz); 3,07 ppm (3H, s, syn-NCH₃) 3,05 ppm (3H, s, anti-NCH₃).

Stufe b) N,N-Dimethyl-2,4-diaminoanilin-sulfat

In einem 0,3 l-Autoklaven wurden 150 ml Methanol vorgelegt, 42,2 g (0,2 Mol) N,N-Dimethyl-2,4-dinitroanilin (Stufe a; alternativ auch die Verbindung nach Beispiel 1.3.8 Stufe a) gelöst und 2 g Palladium auf Aktivkohle 10 % (Degussa) zugegeben. Nach Verschließen und Inertisieren mit Stickstoff wurde bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 35 - 40 °C hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Zu der warmen Lösung gab man unter Stickstoff 1,3 g Aktivkohle und filtrierte den Katalysator ab. Die Lösung wurde unter Eiskühlung bei 5 °C mit 37 g 80 %iger Schwefelsäure (alternativ 32 ml konzentrierte Salzsäure pro 0,2 Mol) tropfenweise versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 39,9 g (80 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR: 3397 cm⁻¹ (ν OH), 3234 cm⁻¹ (ν CH_A), 2920 cm⁻¹ (ν CH_{Alky}), 1661, 1630, 1515 cm⁻¹ (ν NH₃⁺), 1596 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 7,65 – 4,75 ppm (6H, NH₃⁺); 6,65 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,34 Hz); 6,51 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,48 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,34 Hz); 6,46 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,29 Hz); 2,77 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

1.3.2. Darstellung von N,N-Diethyl-2,4-diaminoanilin-trihydrochlorid

Stufe a) *N,N-Diethyl-2,4-dinitroanilin*

In 150 ml Dimethylsulfoxid^[*] wurden 20,26 g (0,1 Mol) 2,4-Dinitrochlorbenzol gelöst, 8,3 g (0,06 Mol) Kaliumcarbonat zugefügt und 10,5 g (0,14 Mol) Diethylamin unter Röhren zugetropft. Man rührte die Mischung bei 80 °C bis die Umsetzung vollständig war. Die Mischung wurde auf 800 ml Eis/Wasser-Gemisch gegossen und gerührt, wobei das Produkt ausfiel. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, zweimal mit ca. 100 ml Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

[*] Diese Reaktion lässt sich auch sehr vorteilhaft in 1,2-Dimethoxyethan durchführen.

Ausbeute: 21,9 g (90,8 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 75 - 77 °C

IR: 3117 cm⁻¹ (ν CH_A), 2983, 2930 cm⁻¹ (ν CH), 1607 cm⁻¹ (ν C=C), 1576, 1528 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1321 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,55 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,80 Hz); 8,22 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,58 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,81 Hz); 7,36 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,58 Hz); 3,35 ppm (4H, q, NCH₂), 1,16 ppm (6H, t, NCH₂CH₃).

Stufe b) *N,N-Diethyl-2,4-diaminoanilin-trihydrochlorid*

Die Umsetzung des in Stufe a) erhaltenen Produktes erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1.

Stufe b) durch katalytische Reduktion und anschließende Fällung mit Salzsäure.

Ausbeute: 8 g (34,6 % d. Th.).

1.3.3. Darstellung von *N-(2,4-Diaminophenyl)morpholin-sulfat*

Stufe a) *N-(2,4-Dinitrophenyl)morpholin*

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe a) durch Umsetzung von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Morpholin.

Ausbeute: 24,0 g (94,0 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 104 - 105 °C

IR: 3093 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2988, 2919, 2865 cm⁻¹ (ν CH), 1606 cm⁻¹ (ν C=C), 1532, 1504 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1327 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,63 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,74 Hz); 8,31 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,37 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,75 Hz); 7,45 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,46 Hz); 3,74 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,68 Hz, OCH₂) 3,31 ppm (4H, q, NCH₂).

Stufe b) *N-(2,4-Diaminophenyl)morpholin-Sulfat*

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe b) durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe a) erhaltenen Produktes und Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 18,0 g (74,3 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 176 - 178 °C

IR: 3351 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2860, 2567 cm⁻¹ (ν CH), 1560 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,35 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,54 Hz); 7,22 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 2,29 Hz); 7,08 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,47 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,31 Hz); 3,81 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,29 Hz, NCH₂); 2,93 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,21 Hz, NCH₂CH₂).

1.3.4. Darstellung von *N-(2,4-Diaminophenyl)piperidin-sulfat*

Stufe a) *N-(2,4-Dinitrophenyl)piperidin*

Die Durchführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe a) durch Umsetzung von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Piperidin.

Ausbeute: 24,8 g (98,0 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 88 - 91 °C

IR: 3110 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2949, 2927, 2861 cm⁻¹ (ν CH), 1604 cm⁻¹ (ν C=C), 1525, 1505 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1325 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,60 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,82 Hz); 8,25 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,42 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,76 Hz); 7,41 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,49 Hz); 3,27 ppm (4H, s, NCH₂) 1,65 ppm (6H, m, NCH₂ CH₂ CH₂CH₂).

Stufe b) *N-(2,4-Diaminophenyl)piperidin-sulfat*

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe b) durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe a) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 28,3 g (94,1 % d. Th.)

1.3.5. Darstellung von N-(2,4-Diaminophenyl)pyrrolidin-sulfat

Stufe a) N-(2,4-Dinitrophenyl)pyrrolidin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.5. Stufe a) durch Umsetzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Pyrrolidin.

Ausbeute: 21,5 g (89,9 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 79 - 81 °C

IR: 3122 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2990, 2956 cm⁻¹ (ν CH), 1612 cm⁻¹ (ν C=C), 1527, 1506 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1327 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,58 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,72 Hz); 8,21 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,58 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,67 Hz); 7,17 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,59 Hz); 3,31 ppm (4H, s, NCH₂) 2,57 ppm (4H, s, NCH₂CH₃).

Stufe b) N-(2,4-Diaminophenyl)pyrrolidin-sulfat

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe b) durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe a) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 11,8 g (37,8 % d. Th.)

1.3.6. Darstellung von 2,4-Diamino-N,N-di-(2-hydroxyethyl)anilin-sulfat

Stufe a) 2,4-Dinitro-N,N-di-(2-hydroxyethyl)anilin

Die Umsetzung in der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe a) unter Verwendung von 2,4-Dinitrochlorbenzol und Diethanolamin.

Ausbeute: 22,0 g (80,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 90 - 92 °C

IR: 3076 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2927 cm⁻¹ (ν CH), 1606 cm⁻¹ (ν C=C), 1527, 1505 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1328 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,55 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,84 Hz); 8,22 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,57 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,85 Hz); 7,50 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,59 Hz); 4,82 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,27 Hz, OH); 3,60 ppm (4H, q, ³J_{H,H} = 5,56 Hz, CH₂OH); 3,54 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,76 Hz, NCH₂).

Stufe b) 2,4-Diamino-N,N-di-(2-hydroxyethyl)anilin-sulfat

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe b) durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe a) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 10,3 g (32,1 % d. Th.).

1.3.7. Darstellung von 2,4-Diamino-N-(2-hydroxyethyl)-N-ethylanilin-sulfat

Stufe a) 2,4-Dinitro-N-(2-hydroxyethyl)-N-ethylanilin

Stufe a) wurde analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe a) durch Umsetzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit N-Methylethanolamin ausgeführt.

Ausbeute: 20,9 g (81,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 105 - 108 °C

IR: 3096 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2932, 2818 cm⁻¹ (ν CH), 1621 cm⁻¹ (ν C=C), 1582, 1523 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1342 cm⁻¹ (ν_s NO₂).'H-NMR: 8,86 ppm (H³, d, $^4J_{H,H} = 2,74$ Hz); 8,26 ppm (H⁵, dd, $^3J_{H,H} = 9,58$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,73$ Hz); 7,26 ppm (H⁶, d, $^3J_{H,H} = 9,66$ Hz); 4,54 ppm (1H, s, OH); 3,53 ppm (2H, t, $^3J_{H,H} = 5,02$ Hz, CH₂OH); 3,51 ppm (2H, q, $^3J_{H,H} = 6,05$ Hz, NCH₂CH₃); 2,87 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 6,11$ Hz, NCH₂CH₂OH); 2,65 ppm (3H, t, $^3J_{H,H} = 5,75$ Hz, NCH₂CH₃).

Stufe b) 2,4-Diamino-N-(2-hydroxyethyl)-N-ethylanilin-sulfat

Die Herstellung aus Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe b) durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe a) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 8 g (34,6 % d. Th.)

1.3.8. Darstellung von N-(2,4-Diaminophenyl)azepan-sulfat

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan

Durch Reaktion von 4-Amino-2-nitrochlorbenzol mit Azepan analog zu Beispiel 1.3.1. Stufe a).

Ausbeute: 37,2 g (39,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 72 - 73,5 °C

IR: 3467, 3380 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2926, 2853 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1520 (ν_{as} NO₂), 1360 cm⁻¹ (ν_s NO₂).'H-NMR: 7,07 ppm (H⁶, d, $^3J_{H,H} = 8,64$ Hz); 6,79 ppm (H⁵, dd, $^3J_{H,H} = 6,96$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,59$ Hz); 6,75 ppm (H³, d, $^4J_{H,H} = 2,68$ Hz); 5,24 ppm (2H, s, NH₂); 3,00 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 5,49$ Hz, NCH₂); 1,62..1,56 ppm (8H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂).

Stufe b) N-(2,4-Diaminophenyl)azepan-sulfat

Das Produkt wurde durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe a) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure hergestellt.

Ausbeute: 19,5 g (64,5 % d. Th.)

1.3.9. Darstellung von 4-(2-Hydroxyethylamino)-2-amino-N,N-dimethylanilin-sulfat
Stufe a) 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin

In 250 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 62,5 g (0,4 Mol) 4-Fluor-3-nitranilin, 45,1 g (0,4 Mol, 40 %ige Lsg.) Dimethylamin und 21,2 g (0,2 Mol) Natriumcarbonat vorgelegt. Man erhitzte die Mischung unter Rückfluß, bis der Umsatz vollständig war und setzte je 1 g Aktivkohle und Celite zu, rührte ca. 30 Minuten nach und filtrerte. Das Produkt wurde mittels Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Öl weiterverarbeitet.

Ausbeute: 62,8 g (86,6 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3373 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3227, 2946, 2870, 2792 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1564, 1525 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1353, 1293 cm⁻¹ (ν, NO₂).

¹H-NMR: 7,10 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,77 Hz); 6,94 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 2,64 Hz); 6,83 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,77 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,70 Hz); 5,29 ppm (2H, s, NH₂); 2,59 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

Stufe b) 4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

In 100 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 28,5 g (160 mMol) 4-Amino-2-nitro-N,N-dimethylanilin und 9 g (80 mMol) Calciumcarbonat vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man bei Raumtemperatur 22,5 g (160 mMol) Chlorameisensäure-2-chlorethylester zu und rührte die Mischung, bis der Umsatz vollständig war. Dann wurde mit konzentrierter Salzsäure der pH-Wert auf 3 - 4 eingestellt und 100 g Eis/Wasser-Gemisch zugegeben. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen.

Ausbeute: 25,5 g (59,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 178 - 180 °C

IR: 3424 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3177, 3032 cm⁻¹ (ν CH), 1727 cm⁻¹ (ν C=O), 1607 cm⁻¹ (C=C), 1544 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1322 cm⁻¹ (ν, NO₂), 1227 cm⁻¹ (ν O-C).

¹H-NMR: 8,03 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,15 Hz); 7,62 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,06 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,55 Hz); 7,35 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,11 Hz); 4,36 ppm (2H, q, C(O)OCH₂); 3,89 ppm (2H, q, CH₂Cl); 2,83 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

Stufe c) 4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin

In 100 ml Ethanol wurden 23,0 g (80 mMol) 4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man bei Raumtemperatur 33 g

(412 mMol) 50 %ige Natronlauge zu und rührte die Mischung, bis der Umsatz vollständig war. Dann wurde die Mischung auf ca. 80 °C erhitzt und die Lösung filtriert. Der pH-Wert des Filtrats wurde mit Essigsäure auf 8 eingestellt. Dann gab man 75 ml Wasser zu und destillierte Ethanol ab, bis die Siedetemperatur 99 °C betrug. Nach Erkalten der Lösung wurde diese mit Ethylacetat extrahiert, die Esterphase über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung im Vakuum eingeengt. Nach Anreiben mit einem Glasstab kristallisierte das Produkt. Es wurde abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 12,1 g (67,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 110 °C

IR: 3285 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3178 cm⁻¹ (ν CH), 1640 cm⁻¹ (ν C=O), 1559 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1413 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 810 cm⁻¹ (ν CH_{oop}).

¹H-NMR: 7,19 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,60 Hz); 6,855 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,64 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,87 Hz); 6,854 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,50 Hz); 6,01 ppm (1H, t, ³J_{H,H} = 11 Hz, CH₂OH); 3,54 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,81 Hz, NCH₂); 3,07 ppm (2H, q, ³J_{H,OH} = 11,35 Hz, ³J_{H,H} = 5,65 Hz, CH₂OH); 2,59 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

Stufe d) 4-(2-Hydroxyethylamino)-2-amino-N,N-dimethylanilin-sulfat

In einem 0,3 l-Autoklaven wurden 100 ml Methanol vorgelegt, 12,0 g (53 mMol) 4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitro-N,N-dimethylanilin (aus Stufe c) gelöst und 2 g Palladium auf Aktivkohle 10 % (Degussa) zugegeben. Nach Verschließen und Inertisieren mit Stickstoff wurde bei einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von 35 - 40 °C hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Zu der warmen Lösung gab man unter Stickstoff 1,3 g Aktivkohle und filtrierte den Katalysator ab. Die Lösung wurde unter Eiskühlung bei 5 °C mit 7 g 80 %iger Schwefelsäure (alternativ: 16 ml 35 %ige Salzsäure pro 0,1 Mol) tropfenweise versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 12,2 g (78,8 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR: 3397 cm⁻¹ (ν OH), 3234 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2920 cm⁻¹ (ν CH_{Alkyl}), 1661, 1630, 1515 cm⁻¹ (ν NH₃⁺), 1596 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 7,65 - 4,75 ppm (6H, NH₃⁺); 6,65 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,34 Hz); 6,51 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,48 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,34 Hz); 6,46 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,29 Hz); 2,77 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

1.3.10. Darstellung von N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminophenyl]morpholin-sulfat

Stufe a) *N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin*

Die Durchführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe a) durch Umsetzen von 4-Fluor-3-nitranilin mit Morpholin.

Ausbeute: 61,9 g (69,3 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 131 - 132 °C

IR: 3479 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3042, 2958, 2857, 2830 cm⁻¹ (ν CH), 1626 cm⁻¹ (ν C=C), 1515 (ν_{as} NO₂), 1343 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,18 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,66 Hz); 6,88 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,44 Hz); 6,80 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,59 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,43 Hz); 5,46 ppm (2H, s, NH₂); 3,63 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,66 Hz, OCH₂); 2,79 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,43 Hz, NCH₂).

Stufe b) *N-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]morpholin*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe b) durch Reaktion von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester.

Ausbeute: 32,7 g (95,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 121 - 122 °C

IR: 3304 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3177, 3102 cm⁻¹ (ν CH), 1732 cm⁻¹ (ν C=O), 1596 cm⁻¹ (C=C), 1537 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1342 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1224 cm⁻¹ (ν O-C).

¹H-NMR: 10,1 ppm (1H, s, NH); 8,01 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,21 Hz); 7,64 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,89 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,46 Hz); 7,85 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,94 Hz); 4,38 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,16 Hz, C(O)OCH₂); 3,89 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,16 Hz, CH₂Cl); 3,69 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,48 Hz, CH₂OCH₂); 2,92 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,50 Hz, CH₂NCH₂).

Stufe c) *N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]morpholin*

Stufe c) wurde analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe c) durch Umsatz von N-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]morpholin mit Kalilauge ausgeführt.

Ausbeute: 20 g (93,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3282 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2941 cm⁻¹ (ν CH), 1632 cm⁻¹ (ν C=O), 1567 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1368 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,6 ppm (4H, s, NH/OH); 7,36 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,63 Hz); 7,21 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,19 Hz); 7,10 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,59 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,19 Hz); 3,84 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,22 Hz, CH₂OCH₂); 3,67 ppm (2H, t, ³J_{H,H}

= 5,47 Hz, CH_2OH); 3,23 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,48$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$);
2,97 ppm (4H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,06$ Hz, CH_2NCH_2).

Stufe d) *N*-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminophenyl]morpholin-sulfat

Die Umsetzung in der Stufe d) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9 Stufe d) durch katalytische Reduktion des in Stufe c) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 7,4 g (28,3 % d. Th.)

1.3.11. Darstellung von *N*-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminophenyl]piperidin-sulfat

Stufe a) *N*-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe a) durch Reaktion von 4-Fluor-3-nitranilin mit Piperidin.

Ausbeute: 80,6 g (91,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 112 - 113 °C

IR: 3486, 3389 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 2950, 2934, 2848 cm^{-1} (νCH), 1629 cm^{-1} ($\nu \text{C=C}$), 1511 ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1361 cm^{-1} ($\nu_s \text{NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: 7,12 ppm (H^6 , d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,68$ Hz); 6,86 ppm (H^3 , d, $^4J_{\text{H,H}} = 2,51$ Hz);
6,78 ppm (H^5 , dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,60$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2,52$ Hz); 5,38 ppm (2H, s,
 NH_2); 2,75 ppm (4H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,66$ Hz, NCH_2) 1,54..1,45 ppm (6H, m,
 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Stufe b) *N*-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Stufe b) wurde analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe b) durch Umsetzen von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester ausgeführt.

Ausbeute: 31,1 g (94,8 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 74 - 76 °C

IR: 3373 cm^{-1} ($\nu \text{CH}_{\text{Ar}}$), 2936, 2853 cm^{-1} (νCH), 1730 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}$), 1588
 cm^{-1} (C=C), 1532 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1307 cm^{-1} ($\nu_s \text{NO}_2$), 1224 cm^{-1} ($\nu \text{O-C}$).

$^1\text{H-NMR}$: 10,0 ppm (1H, s, NH); 7,96 ppm (H^6 , d, $^3J_{\text{H,H}} = 2,35$ Hz); 7,59 ppm (H^5 ,
dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,95$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2,00$ Hz); 7,31 ppm (H^3 , d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,97$ Hz);
4,36 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,19$ Hz, C(O)OCH_2); 3,88 ppm (2H, t, $^3J_{\text{H,H}} =$
5,19 Hz, CH_2Cl); 2,87 ppm (4H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,03$ Hz, CH_2NCH_2);
1,59..1,50 ppm (6H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Stufe c) *N*-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Die Reaktion in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe c) durch Umsatz von N-[4-(2-Chlorethoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin mit Natronlauge.

Ausbeute: 19 g (90 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

Stufe d) *N*-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminophenyl]piperidin-sulfat

Die Umsetzung in der Stufe d) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe d) durch katalytische Reduktion des in Stufe c) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 11,4 g (83,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 200 - 202 °C

IR: 3413 cm⁻¹ (ν OH), 3197 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2946 cm⁻¹ (ν CH), 1628 cm⁻¹ (ν C=C), 1516 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1451 cm⁻¹ (ν, NO₂).

¹H-NMR: 7,6 ppm (6H, s, NH₃⁺/NH₂^{*/OH); 7,48 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,89 Hz); 6,87 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,09 Hz); 6,75 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,83 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,09 Hz) 3,64 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,55 Hz, CH₂OH); 3,46 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,58 Hz, CH₂NCH₂); 3,20 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 5,54 Hz, NCH₂CH₂OH); 2,06 ppm (4H, s, CH₂CH₂NCH₂CH₂); 1,65 ppm (4H, s, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂).}

1.3.12. Darstellung von *N*-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-aminophenyl]morpholin-dihydrochlorid

Stufe a) *N*-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin

Die Durchführung der Stufe a) erfolgte durch Umsetzen von 4-Fluor-3-nitranilin mit Morpholin, wie in Beispiel 1.3.10. Stufe a) angegeben.

Stufe b) *N*-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

Die Verbindung wurde durch Umsatz von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)morpholin mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester in Analogie zu Beispiel 1.3.10. Stufe b) hergestellt.

Ausbeute: 32,7 g (95,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 122 - 124 °C

IR: 3245 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2964 cm⁻¹ (ν CH), 1737 cm⁻¹ (ν C=O), 1596 cm⁻¹ (C=C), 1537 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1373 cm⁻¹ (ν, NO₂), 1221 cm⁻¹ (ν O-C).

¹H-NMR: 9,95 ppm (1H, s, NH); 7,99 ppm (H³, s); 7,62 (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,81 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,81 Hz); 7,38 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,93 Hz); 4,23 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,18 Hz, C(O)OCH₂); 3,75 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,43 Hz, CH₂Cl); 3,69

ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,08$ Hz, CH₂OCH₂); 2,93 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,06$ Hz, CH₂NCH₂); 2,10 ppm (2H, q, $^3J_{H,H} = 6,27$ Hz, CH₂CH₂CH₂).

Stufe c) N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]morpholin

Die Verbindung wurde durch Umsatz von N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]morpholin mit Natronlauge in Analogie zu Beispiel 1.3.10. Stufe c) hergestellt.

Ausbeute: 20,4 g (90,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 93 - 95 °C

IR: 3433, 3347 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2964, 2867 cm⁻¹ (ν CH), 1622 cm⁻¹ (ν C=C), 1543 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1371 cm⁻¹ (ν, NO₂).

¹H-NMR: 7,24 ppm (H⁶, d, $^3J_{H,H} = 8,55$ Hz); 6,84 ppm (H³, d, $^4J_{H,H} = 2,52$ Hz); 6,81 ppm (H⁵, dd, $^3J_{H,H} = 8,59$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,72$ Hz); 6,03 ppm (1H, t, $^3J_{H,H} = 5,46$ Hz, OH); 3,63 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,49$ Hz, CH₂OCH₂); 3,49 ppm (2H, t, $^3J_{H,H} = 6,21$ Hz, CH₂OH); 3,06 ppm (2H, q, $^3J_{H,H} = 6,75$ Hz, $^3J_{H,NH} = 12,53$ Hz, NCH₂CH₂CH₂OH); 2,81 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,49$ Hz, CH₂NCH₂); 1,67 ppm (2H, q, $^3J_{H,H} = 6,56$ Hz, NCH₂CH₂CH₂OH).

Stufe d) N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-aminophenyl]morpholin-dihydrochlorid

Das Produkt wurde durch katalytische Reduktion des in der vorstehenden Stufe c) erhaltenen Produktes und Salzbildung mit Salzsäure erhalten.

Ausbeute: 11,4 g (83,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 139 - 141 °C

IR: 3365, 3196 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2614, 2436 cm⁻¹ (ν NH₃⁺, NH₂⁺), 1628 cm⁻¹ (ν C=C), 1123 cm⁻¹ (ν C-O-C).

¹H-NMR: 7,39 ppm (H⁶, d, $^3J_{H,H} = 8,62$ Hz); 7,33 ppm (H³, d, $^4J_{H,H} = 2,14$ Hz); 7,21 ppm (H⁵, dd, $^3J_{H,H} = 8,54$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,09$ Hz); 3,83 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,15$ Hz, CH₂OCH₂); 3,48 ppm (2H, t, $^3J_{H,H} = 6,04$ Hz, CH₂OH); 3,22 ppm (2H, q, $^3J_{H,H} = 7,68$ Hz, NCH₂CH₂CH₂OH); 2,97 ppm (4H, s, CH₂NCH₂); 1,83 ppm (2H, q, $^3J_{H,H} = 6,84$ Hz, NCH₂CH₂CH₂OH).

1.3.13. Darstellung von N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-aminophenyl]piperidin-sulfat

Stufe a) N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe a) durch Reaktion von 4-Fluor-3-nitranilin mit Piperidin.

Stufe b) N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Stufe b) wurde analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe b) durch Umsetzen von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)piperidin mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester ausgeführt.

Ausbeute: 20,6 g (60,4 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3331 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2938, 2854 cm⁻¹ (ν CH), 1708 cm⁻¹ (ν C=O), 1587 cm⁻¹ (C=C), 1532 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1305 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1224 cm⁻¹ (ν O-C).

¹H-NMR: 9,95 ppm (1H, s, NH); 7,95 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 1,71 Hz); 7,57 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8,87 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,05 Hz); 7,28 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,89 Hz); 4,21 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,19 Hz, C(O)OCH₂); 3,73 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,44 Hz, CH₂Cl); 2,85 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,83 Hz, CH₂NCH₂); 1,57 ppm (4H, m, CH₂CH₂CH₂); 1,49 ppm (2H, m, CH₂CH₂CH₂).

Stufe c) *N*-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]piperidin

Die Reaktion in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe c) durch Umsatz von N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]piperidin mit Natronlauge.

Ausbeute: 20,6 g (60,4 % d. Th.)

Stufe d) *N*-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-aminophenyl]piperidin-sulfat

Die Umsetzung in der Stufe d) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe d) durch katalytische Reduktion des in Stufe c) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 20,6 g (60,4 % d. Th.)

1.3.14. Darstellung von *N*-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-aminophenyl]pyrrolidin-sulfat

Stufe a) *N*-(4-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe a) durch Reaktion von 4-Fluor-3-nitranilin mit Pyrrolidin.

Ausbeute: 61,0 g (73,6 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 84 - 86 °C

IR: 3486, 3389 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2950, 2934, 2848 cm⁻¹ (ν CH), 1624 cm⁻¹ (ν C=C), 1521 (ν_s NO₂), 1364 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 6,98 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,28 Hz); 6,87 ppm (H⁵, H⁶, m); 4,92 ppm (2H, s, NH₂); 3,00 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 6,49 Hz, NCH₂); 1,85 ppm (6H, m, NCH₂CH₂CH₂).

Stufe b) *N*-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin

Stufe b) wurde analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe b) durch Umsetzen von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester ausgeführt.

Ausbeute: 23,7 g (72,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (Öl)

IR: 3331 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2967, 2873 cm⁻¹ (ν CH), 1703 cm⁻¹ (ν C=O), 1578 cm⁻¹ (C=C), 1533 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1365 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1226 cm⁻¹ (ν O-C).

¹H-NMR: 9,7 ppm (1H, s, NH); 7,96 ppm (H⁶, s); 7,49 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,07 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,04 Hz); 6,98 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,24 Hz); 4,20 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,22 Hz, C(O)OCH₂); 3,73 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,46 Hz, CH₂Cl); 3,09 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 6,05 Hz, CH₂NCH₂); 2,08 ppm (2H, q, ³J_{H,H} = 6,35 Hz, CH₂CH₂CH₂Cl); 1,88 ppm (4H, m, ³J_{H,H} = 6,27 Hz, CH₂CH₂).

Stufe c) *N*-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin

Die Reaktion in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe c) durch Umsatz von N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]pyrrolidin mit Natronlauge.

Ausbeute: 15,2 g (81,8 % d. Th.)

Stufe d) *N*-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-aminophenyl]pyrrolidin-sulfat

Die Umsetzung in der Stufe d) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe d) durch katalytische Reduktion des in Stufe c) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 16,6 g (86,9 % d. Th.)

1.3.15. Darstellung von *N*-[2-Amino-4-(3-hydroxypropylamino)phenyl]azepan-sulfat

Stufe a) *N*-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe a) durch Reaktion von 4-Fluor-3-nitranilin mit Azepan.

Ausbeute: 37,2 g (39,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 72 – 73,5 °C

IR: 3467, 3380 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2926, 2853 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1520 (ν_{as} NO₂), 1360 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,07 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8,64 Hz); 6,79 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 6,96 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,59 Hz); 6,75 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2,68 Hz); 5,24 ppm (2H, s, NH₂); 3,00 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,49 Hz, NCH₂); 1,62..1,56 ppm (8H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂).

Stufe b) *N*-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]azepan

Stufe b) wurde analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe b) durch Umsetzen von N-(4-Amino-2-nitrophenyl)azepan mit Chlorameisensäure-3-chlorpropylester ausgeführt.

Ausbeute: 13,6 g (63,7 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 61 - 63 °C

IR: 3395, 3098 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2928, 2856 cm⁻¹ (ν CH), 1726 cm⁻¹ (ν C=O), 1574 cm⁻¹ (ν C=C), 1533 (ν_{as} NO₂), 1354 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1226 cm⁻¹ (ν O-C).

¹H-NMR: 9,75 ppm (1H, s, NH); 7,90 ppm (H³, s); 7,48 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 9,08 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,89 Hz); 7,15 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9,17 Hz); 4,20 ppm, 4,23 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,17 Hz, C(O)OCH₂); 3,72 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 6,44 Hz, CH₂Cl); 3,13 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,44 Hz, CH₂NCH₂); 2,08 ppm (2H, m, OCH₂CH₂CH₂Cl); 1,67 ppm (4H, s, NCH₂CH₂); 1,49 ppm (4H, s, NCH₂CH₂CH₂).

Stufe c) *N-[4-(3-Hydroxypropylamino)-2-nitrophenyl]azepan*

Die Reaktion in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe c) durch Umsatz von N-[4-(3-Chlorpropoxycarbonylamino)-2-nitrophenyl]azepan mit Natronlauge.

Ausbeute: 12,8 g (34,3 % d. Th.)

Stufe d) *N-[2-Amino-4-(3-hydroxypropylamino)-phenyl]azepan-sulfat*

Die Umsetzung in der Stufe d) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9 Stufe d) durch katalytische Reduktion des in Stufe c) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 12,9 g (81,8 % d. Th.)

1.3.16. Darstellung von *N-[2-Amino-4-[di-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]pyrrolidin-sulfat*

Stufe a) *N-[2-Nitro-4-[di-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]pyrrolidin*

In 65 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 24,4 g (0,1 Mol) 4-Fluor-3-nitro-N,N-di-(2-hydroxyethyl)-anilin, 7,8 g (0,11 Mol) Pyrrolidin, 5,3 g (0,05 Mol) Kaliumcarbonat und 0,25 g Methyl-tri(C₆-C₈)alkylammoniumchlorid (70 %ig in iso-Propanol) gelöst und so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Umsetzung vollständig war. Die ungelösten Salze wurden in der Hitze abfiltriert und die Mutterlauge abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 23,8 g (80,6 % d. Th.)

IR: 3401 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2965, 2870 cm⁻¹ (ν CH), 1630 cm⁻¹ (ν C=C), 1547 (ν_{as} NO₂), 1358 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,02 ppm ($\text{H}^3\text{H}^5\text{H}^6$, m); 4,73 (2H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{OH}} = 5,38$ Hz, CH_2OH); 3,53 ppm (4H, q, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,34$ Hz, CH_2OH); 3,36 ppm (4H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 5,74$ Hz, $\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$); 3,04 ppm (4H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,39$ Hz, NCH_2); 1,88 ppm (4H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,42$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Stufe b) *N-(2-Amino-4-[di-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl)pyrrolidin-sulfat*

Die Umsetzung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.9. Stufe d) durch katalytische Reduktion des in Stufe a) erhaltenen Produktes und anschließende Fällung mit Schwefelsäure.

Ausbeute: 11,5 g (45,3 % d. Th.)

IR: 3401 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2965, 2870 cm⁻¹ (ν CH), 1630 cm⁻¹ (ν C=C), 1547 (ν_{as} NO₂), 1358 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,02 ppm ($\text{H}^3\text{H}^5\text{H}^6$, m); 4,73 (2H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{OH}} = 5,38$ Hz, CH_2OH); 3,53 ppm (4H, q, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,34$ Hz, CH_2OH); 3,36 ppm (4H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 5,74$ Hz, $\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$); 3,04 ppm (4H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,39$ Hz, NCH_2); 1,88 ppm (4H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,42$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

1.3.17. Darstellung von *N-Methyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Stufe a) *N-Methyl-2-nitro-5-acetaminoanilin*

In einem Autoklaven wurden 100 ml 1,2-Dimethoxyethan, 21,5 g (0,1 Mol) 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol, 15,1 g (0,11 Mol) Kaliumcarbonat und 12,4 g (0,11 Mol) 40 %ige Methylaminlösung vorgelegt. Man erhitzte diese Mischung für acht Stunden unter Rühren auf 120 °C. Man filtrierte heiß von den anorganischen Salzen ab und zog das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das ausgefallene gelbe Pulver wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 17 g (100 % d. Th.)

IR: 3351 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3303, 3183, 2808 cm⁻¹ (ν CH), 1694 cm⁻¹ (ν C=O), 1639 cm⁻¹ (ν C=C), 1582, 1562 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1366, 1325 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,2 ppm (1H, s, NHAc); 8,43 ppm (1H, m, NHCH₃); 8,19 ppm (H^3 , d, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 9,34$ Hz); 7,56 ppm (H^6 , d, ${}^4J_{\text{H},\text{H}} = 2,95$ Hz); 6,97 ppm (H^4 , dd, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 9,42$ Hz, ${}^4J_{\text{H},\text{H}} = 2,14$ Hz); 3,08 ppm (3H, t, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 4,93$ Hz, NCH_3); 2,27 ppm (3H, s, C(=O)CH₃).

Stufe b) *N-Methyl-2-nitro-5-aminoanilin*

In einer Mischung aus 78 ml Wasser und 26 ml Methanol wurden 15,9 g (0,095 Mol) N-Methyl-5-acetamino-2-nitroanilin (aus Stufe a) vorgelegt und mit 25,8 ml konzentrierter

Salzsäure eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach vollständigem Umsatz wurde der pH-Wert der Mischung mit Ammoniak auf 7 eingestellt und das Produkt ausgeröhrt. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 12,4 g (78,1 % d. Th.)

IR: 3425 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}_{\text{Ar}}$), 3336 , 3227 , 2926 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}$), 1636 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$), 1577 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ NO}_2$), 1331 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: $8,33 \text{ ppm}$ (1H, m, NHCH_3); $7,82 \text{ ppm}$ (H^3 , d, $^3J_{\text{H,H}} = 9,37 \text{ Hz}$); $6,59 \text{ ppm}$ (2H, s, NH_2); $6,0 \text{ ppm}$ (H^4 , dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9,36 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 2,12 \text{ Hz}$); $5,8 \text{ ppm}$ (H^6 , d, $^4J_{\text{H,H}} = 2,11 \text{ Hz}$); $2,86 \text{ ppm}$ (3H, t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,96 \text{ Hz}$, NCH_3).

Stufe c) *N-Methyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

In einem 0,3 l-Autoklaven wurden 15,9 g (0,064 Mol) N-Methyl-2-nitro-5-aminoanilin (aus Stufe b) mit 1 g Palladium auf Aktivkohle 10 % (Degussa) in 180 ml Methanol vorgelegt. Nach Verschließen und Inertisieren mit Stickstoff wurde bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 35 - 40 °C hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Zu der warmen Lösung gab man unter Stickstoff 1,3 g Aktivkohle und filtrierte den Katalysator ab. Die Lösung wurde unter Eiskühlung bei 5 °C mit 8,4 g 80 %iger Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 14,4 g (90 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3384 cm^{-1} ($\nu \text{ OH}$), 2878 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}_{\text{Ar}}$), 1602 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$).

$^1\text{H-NMR}$: $8,2$ - $7,2 \text{ ppm}$ (6H, NH_3^+); $6,69 \text{ ppm}$ (H^3 , d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,82 \text{ Hz}$); $6,19 \text{ ppm}$ (H^4 , s); $6,16 \text{ ppm}$ (H^6 , s); $2,71 \text{ ppm}$ (3H, s, NCH_3).

1.3.18. Darstellung von *N-Ethyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Stufe a) *N-Ethyl-2-nitro-5-acetaminoanilin*

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Ethylamin.

Ausbeute: 19,7 g (88,2 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3343 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}_{\text{Ar}}$), 3225 , 2971 , 2873 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}$), 1702 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$), 1621 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$), 1582 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ NO}_2$), 1367 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$: $10,31 \text{ ppm}$ (1H, s, NHAc); $8,19 \text{ ppm}$ (1H, t, NHEt , $^3J_{\text{H,H}} = 5,22 \text{ Hz}$); $8,02 \text{ ppm}$ (H^3 , d, $^3J_{\text{H,H}} = 9,42 \text{ Hz}$); $7,46 \text{ ppm}$ (H^6 , d, $^4J_{\text{H,H}} = 1,97 \text{ Hz}$); $6,79 \text{ ppm}$ (H^4 , dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9,39 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 2,01 \text{ Hz}$); $3,08 \text{ ppm}$ (2H, m,

$^3J_{H,CH_3} = 5,71$ Hz, $^3J_{CH_2,CH_3} = 6,99$ Hz, NCH₂); 1,25 ppm (3H, t, $^3J_{H,H} = 7,11$ Hz, NCH₂CH₃).

Stufe b) *N-Ethyl-2-nitro-5-aminoanilin*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N-Ethyl-2-nitro-5-acetaminoanilin mit Salzsäure.

Ausbeute: 15,3 g (84,4 % d. Th.)

IR: 3438 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3339, 3232, 2979 cm⁻¹ (ν CH), 1619 cm⁻¹ (ν C=C), 1564 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1354 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,29 ppm (1H, s, NH); 7,82 ppm (H³ d, $^3J_{H,H} = 9,22$ Hz); 6,59 ppm (2H, s, NH₂); 6,0 ppm (H⁴, dd, $^3J_{H,H} = 9,48$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,0$ Hz); 5,84 ppm (H⁶ d, $^4J_{H,H} = 2,03$ Hz); 3,2 ppm (2H, m, $^3J_{H,CH_3} = 5,45$ Hz, $^3J_{CH_2,CH_3} = 7,08$ Hz, NCH₂); 1,24 ppm (3H, t, $^3J_{CH_2,CH_3} = 7,12$ Hz, NCH₂CH₃).

Stufe c) *N-Ethyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N-Ethyl-2-nitro-5-aminoanilin.

Ausbeute: 15,4 g (85,8 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3369 cm⁻¹ (ν OH), 2883 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 1618 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,2 - 7,2 ppm (6H, NH₃⁺); 6,81 ppm (H³, s); 6,71 ppm (H⁴H⁶, s); 3,03 ppm (2H, q, $J_{H,H} = 7,11$ Hz, NCH₂); 2,71 ppm (3H, t, $J_{H,H} = 7,11$ Hz, NCH₂CH₃).

1.3.19. Darstellung von *N-n-Propyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Stufe a) *N-n-Propyl-2-nitro-5-acetylaminochlorbenzol*

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit *n*-Propylamin.

Ausbeute: 15,5 g (65,3 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3349 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3235, 2964, 2934 cm⁻¹ (ν CH), 1694 cm⁻¹ (ν C=O), 1623 cm⁻¹ (ν C=C), 1582 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1326 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,30 ppm (1H, s, NHAc); 8,25 ppm (1H, t, NHPr, $^3J_{H,H} = 5,40$ Hz); 8,02 ppm (H³, d, $^3J_{H,H} = 9,35$ Hz); 7,46 ppm (H⁶, d, $^4J_{H,H} = 2,08$ Hz); 6,78 ppm (H⁴, dd, $^3J_{H,H} = 9,39$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,14$ Hz); 3,22 ppm (2H, m, NCH₂); 2,09 ppm (3H, s, C(=O)CH₃); 1,65 ppm (2H, m, NCH₂CH₂CH₃); 0,96 ppm (3H, t, $^3J_{H,H} = 7,40$ Hz, NCH₂CH₂CH₃).

Stufe b) *N-n-Propyl-2-nitro-5-aminoanilin*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N-n-Propyl-2-nitro-5-acetaminoanilin mit Salzsäure.

Ausbeute: 11,7 g (98,3 % d. Th.)

IR: 3444 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3343, 3232, 2964 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1570 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1364 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,38 ppm (1H, t, ³J_{H,H} = 4,67 Hz, NH); 7,84 ppm (H³ d, ³J_{H,H} = 9,36 Hz); 6,59 ppm (2H, s, NH₂); 6,02 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9,38 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,81 Hz); 5,86 ppm (H⁶ s); 3,16 ppm (2H, m, ³J_{H,H} = 7,21 Hz, NCH₂); 1,64 ppm (2H, t, ³J_{H,H} = 7,37 Hz, NCH₂CH₂CH₃); 0,97 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,37 Hz, NCH₂CH₂CH₃).

Stufe c) N-n-Propyl-2,5-diaminoanilin-sulfat

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N-n-Propyl-2-nitro-5-aminoanilin.

Ausbeute: 12,1 g (83,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3370 cm⁻¹ (ν OH), 2932 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 1608 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 7,8 - 5,4 ppm (6H, NH₃⁺); 6,78 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,06 Hz); 6,71 ppm (H⁴H⁶, m); 2,95 ppm (2H, t, J_{H,H} = 7,08 Hz, NCH₂); 1,62 ppm (2H, q, J_{H,H} = 7,16 Hz, NCH₂CH₃); 0,96 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,34 Hz, NCH₂CH₂CH₃).

1.3.20. Darstellung von N-iso-Butyl-2,5-diaminoanilin-Sulfat

Stufe a) N-iso-Butyl-2-nitro-5-acetylaminoanilin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit iso-Butylamin.

Ausbeute: 14,5 g (57,7 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3347 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3083, 2969, 2936 cm⁻¹ (ν CH), 1704, 1680 cm⁻¹ (ν C=O), 1621 cm⁻¹ (ν C=C), 1581 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1325 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,31 ppm (1H, s, NHAc); 8,09 ppm (1H, t, NHBu, ³J_{H,H} = 7,51 Hz); 8,08 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,38 Hz); 7,53 ppm (H⁴, d, ⁴J_{H,H} = 2,01 Hz); 6,78 ppm (H⁶, dd, ³J_{H,H} = 9,38 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,09 Hz); 3,53 ppm (1H, q, CH(CH₃)₂); 2,1 ppm (3H, s, C(=O)CH₃); 1,61 ppm (2H, m, ³J_{H,H} = 7,09 Hz, NCH₂(CH₃)₂); 1,24 ppm (3H, d, ³J_{H,H} = 6,34 Hz, syn-CH(CH₃)₂); 0,94 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,42 Hz, anti-CH(CH₃)₂).

Stufe b) *N*-iso-*Butyl*-2-nitro-5-aminoanilin

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N-*iso*-Butyl-2-nitro-5-acetaminoanilin mit Salzsäure.

Ausbeute: 11,5 g (55,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (rotes Öl)

IR: 3467, 3350, 3234 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2967, 2932, 2876 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1568 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1355 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 8,33 ppm (1H, d, ³J_{H,H} = 7,56 Hz, NH); 7,82 ppm (H³ d, ³J_{H,H} = 9,46 Hz); 6,00 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9,48 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,18 Hz); 5,87 ppm (H⁶ d, ⁴J_{H,H} = 2,11 Hz); 3,49 ppm (1H, m, ³J_{H,H} = 6,56 Hz, NCH₂CH₂); 1,59 ppm (2H, m, ³J_{H,H} = 9,21 Hz, NCH₂CH(CH₃)₂); 1,21 ppm (3H, d, ³J_{H,H} = 6,33 Hz, anti- NCH₂CH(CH₃)₂); 0,93 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,44 Hz, syn- NCH₂CH(CH₃)₂).

Stufe c) 3-*iso*-*Butylamino*-4-aminoanilin-sulfat

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N-*iso*-Butyl-2-nitro-5-aminoanilin.

Ausbeute: 8 g (55,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3393 cm⁻¹ (ν OH), 2968 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 1608 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 7,8 - 7,0 ppm (6H, NH₃⁺); 6,69 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,15 Hz); 6,19 ppm (H⁶, s); 6,13 ppm (H⁴, d, ³J_{H,H} = 8,10 Hz); 3,27 ppm (1H, m, NHCH₂CH(CH₃)₂); 1,59 ppm (1H, m, ³J_{H,H} = 6,77 Hz, anti-NCH₂); 1,46 ppm (1H, m, J_{H,H} = 6,91 Hz, syn-NCH₂); 1,14 ppm (3H, m, ³J_{H,H} = 6,22 Hz, anti-NCH₂CH(CH₃)₂); 0,93 ppm (3H, m, J_{H,H} = 7,33 Hz, syn-NCH₂).

1.3.21 Darstellung von N,N-Dimethyl-2,5-diaminoanilin-sSulfat**Stufe a) N,N-Dimethyl-2-nitro-5-acetylaminoanilin**

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Dimethylamin.

Ausbeute: 16,8 g (75,5 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3552, 3363 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2928, 2801 cm⁻¹ (ν CH), 1678 cm⁻¹ (ν C=O), 1613 cm⁻¹ (ν C=C), 1554 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1337 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,2 ppm (1H, s, NHAc); 7,8 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,02 Hz); 7,48 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 1,83 Hz); 7,05 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9,03 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,98 Hz); 2,08 ppm (3H, s, C(=O)CH₃); 2,78 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

Stufe b) *N,N-Dimethyl-2-nitro-5-aminoanilin*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N,N-Dimethyl-2-nitro-5-acetaminoanilin mit Salzsäure.

Ausbeute: 18,9 g (100 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3449, 3337 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2971, 2872 cm⁻¹ (ν CH), 1619 cm⁻¹ (ν C=C), 1562 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1320 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,83 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,70 Hz); 7,29 ppm (2H, s, NH₂); 6,38 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9,76 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,60 Hz); 6,23 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 2,60 Hz); 3,71 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 4,88 Hz, syn-NCH₃); 3,27 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 4,90 Hz, anti-NCH₃).

Stufe c) *N,N-Dimethyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N,N-Dimethyl-2-nitro-5-aminoanilin.

Ausbeute: 19,6 g (81,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3368, 3224 cm⁻¹ (ν OH), 2851 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 1630 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,0 - 7,0 ppm (6H, NH₃⁺); 7,0 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,65 Hz); 6,43 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,46 Hz); 6,31 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,73 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,46 Hz); 3,72 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 4,69 Hz, syn-NCH₃); 3,03 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 4,71 Hz, anti-NCH₃).

1.3.22. Darstellung von *N,N-Diethyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Stufe a) *N,N-Diethyl-2-nitro-5-acetylaminochlorbenzol*

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Diethylamin.

Ausbeute: 20,1 g (79,9 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3437, 3294 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2979, 2934 cm⁻¹ (ν CH), 1671 cm⁻¹ (ν C=O), 1613 cm⁻¹ (ν C=C), 1558 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1347 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,43 ppm (1H, s, NHAc); 7,92 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,24 Hz); 7,75 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 2,06 Hz); 7,35 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,97 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,06 Hz); 3,26 ppm (4H, q, ³J_{H,H} = 7,04 Hz, N(CH₂CH₃)₂); 2,26 ppm (3H, s, C(=O)CH₃); 1,20 ppm (6H, t, ³J_{H,H} = 7,04 Hz, N(CH₂CH₃)₂).

Stufe b) *N,N-Diethyl-2-nitro-5-aminoanilin*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N,N-Diethyl-2-nitro-5-acetaminoanilin mit Salzsäure.

Ausbeute: 12,6 g (60,2 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (rotes Öl)

IR: 3469, 3367, 3233 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2974, 2923, 2872 cm⁻¹ (ν CH), 1631 cm⁻¹ (ν C=C), 1567 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1344 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,91 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,99 Hz); 6,45 ppm (2H, s, NH₂); 6,41 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 2,23 Hz); 6,32 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9,08 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,23 Hz); 3,23 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,04 Hz, N(CH₂CH₃)₂); 1,21 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,03 Hz, N(CH₂CH₃)₂).

Stufe c) *N,N-Diethyl-2,5-diaminoanilin-sulfat*

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N,N-Diethyl-2-nitro-5-aminoanilin.

Ausbeute: 10,1 g (64,3 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3379 cm⁻¹ (ν OH), 3233 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2901 cm⁻¹ (ν CH_{Al}), 1630 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,4 - 7,0 ppm (6H, NH₃⁺); 6,84 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,51 Hz); 6,81 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,41 Hz); 6,7 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,41 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,13 Hz); 2,91 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,04 Hz, N(CH₂CH₃)₂); 0,93 ppm (3H, t, ³J_{H,H} = 7,05 Hz, N(CH₂CH₃)₂).

1.3.23. Darstellung von *N-(2,5-Diaminophenyl)pyrrolidin-sulfat***Stufe a) *N-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)pyrrolidin***

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Pyrrolidin.

Ausbeute: 24,3 g (97,5 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3262 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2969, 2873 cm⁻¹ (ν CH), 1667 cm⁻¹ (ν C=O), 1614 cm⁻¹ (ν C=C), 1548 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1358 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,38 ppm (1H, s, NHAc); 7,91 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,05 Hz); 7,61 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 1,95 Hz); 7,11 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9,06 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,01 Hz); 3,27 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 6,25 Hz, N(CH₂)₂); 2,25 ppm (3H, s, C(=O)CH₃); 2,09 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 6,25 Hz, N(CH₂CH₂)₂);

Stufe b) *N-(5-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)pyrrolidin mit Salzsäure.

Ausbeute: 18,3 g (98,1 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (rotes Öl)

IR: 3468, 3366, 3231 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2970, 2874 cm⁻¹ (ν CH), 1608 cm⁻¹ (ν C=C), 1560 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1360 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,81 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,35 Hz); 6,32 ppm (2H, s, NH₂); 6,18 ppm (H⁴H⁶, m); 3,25 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 6,34 Hz, N(CH₂CH₂)₂); 2,05 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 6,35 Hz, N(CH₂CH₂)₂).

Stufe c) *N*-(2,5-Diaminophenyl)pyrrolidin-sulfat

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N-(5-Amino-2-nitrophenyl)pyrrolidin.

Ausbeute: 13,5 g (59,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3382 cm⁻¹ (ν OH), 3231 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2882 cm⁻¹ (ν CH_{Al}), 1625 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,0 - 6,4 ppm (6H, NH₃⁺); 6,82 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,35 Hz); 6,57 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,06 Hz); 6,45 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,33 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,06 Hz); 3,03 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,86 Hz, N(CH₂CH₂)₂); 1,88 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,98 Hz, N(CH₂CH₂)₂).

1.3.24 Darstellung von *N*-(2,5-Diaminophenyl)piperidin-sulfat

Stufe a) *N*-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Piperidin.

Ausbeute: 22,1 g (84,1 % d. Th.) gelbe Kristalle

Stufe b) *N*-(5-Amino-2-nitrophenyl)piperidin

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)piperidin mit Salzsäure.

Ausbeute: 17,8 g (81,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: (rotes Öl)

IR: 3449, 3358, 3245 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2990, 2938 cm⁻¹ (ν CH), 1604 cm⁻¹ (ν C=C), 1563 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1341 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,83 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,91 Hz); 6,40 ppm (2H, s, NH₂); 6,19 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 4,36 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,19 Hz); 6,15 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 2,29 Hz);

2,88 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 5,37$ Hz, N(CH₂CH₂)₂CH₂); 1,63 ppm (4H, m, N(CH₂CH₂)₂CH₂); 1,54 ppm (2H, m, N(CH₂CH₂)₂CH₂).

Stufe c) *N-(2,5-Diaminophenyl)piperidin-sulfat*

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N-(5-Amino-2-nitrophenyl)piperidin.

Ausbeute: 13,3 g (57,5 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

1.3.25. Darstellung von *N-(2,5-Diaminophenyl)azepan-sulfat*

Stufe a) *N-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)azepan*

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Azepan.

Ausbeute: 25,3 g (91,3 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3331, 3285 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2934, 2856 cm⁻¹ (ν CH), 1700, 1681 cm⁻¹ (ν C=O), 1613 cm⁻¹ (ν C=C), 1549 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1338 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,2 ppm (1H, s, NHAc); 7,70 ppm (H³, d, $^3J_{H,H} = 9,02$ Hz); 7,62 ppm (H⁶, d, $^4J_{H,H} = 1,85$ Hz); 6,97 ppm (H⁴, dd, $^3J_{H,H} = 8,98$ Hz, $^4J_{H,H} = 1,83$ Hz); 3,20 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 5,57$ Hz, N(CH₂)₂); 2,08 ppm (3H, s, C(=O)CH₃); 1,76 ppm (4H, s, N(CH₂CH₂)₂); 1,52 ppm (4H, s, N(CH₂CH₂CH₂)₂);

Stufe b) *N-(5-Amino-2-nitrophenyl)azepan*

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von N-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)azepan mit Salzsäure.

Ausbeute: 19,8 g (95,6 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3460, 3353 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3230, 2926, 2855 cm⁻¹ (ν CH), 1607 cm⁻¹ (ν C=C), 1550 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1362 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,65 ppm (H³, d, $^3J_{H,H} = 9,08$ Hz); 6,19 ppm (H⁶, d, $^4J_{H,H} = 1,95$ Hz); 6,16 ppm (2H, s, NH₂); 6,05 ppm (H⁴, dd, $^3J_{H,H} = 9,02$ Hz, $^4J_{H,H} = 1,85$ Hz); 3,18 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 5,48$ Hz, N(CH₂)₂); 1,72 ppm (4H, s, N(CH₂CH₂)₂); 1,53 ppm (4H, s, N(CH₂CH₂CH₂)₂);

Stufe c) *N-(2,5-Diaminophenyl)azepan-sulfat*

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von N-(5-Amino-2-nitrophenyl)azepan.

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3368 cm⁻¹ (ν OH), 3214 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2926 cm⁻¹ (ν CH_{Al}), 1618 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,4 - 6,4 ppm (6H, NH₃⁺); 6,82 ppm (H³H⁶, m); 6,65 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,41 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,27 Hz); 2,95 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 5,41 Hz, N(CH₂CH₂)₂); 1,70 ppm (8H, m, N(CH₂CH₂CH₂)₂).

2.3.26 Darstellung von *N*-(2,5-Diaminophenyl)morpholin-sulfat

Stufe a) *N*-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)morpholin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Morpholin.

Ausbeute: 25,6 g (96,5 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3291 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2968, 2836 cm⁻¹ (ν CH), 1698 cm⁻¹ (ν C=O), 1612 cm⁻¹ (ν C=C), 1550 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1331 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,54 ppm (1H, s, NHAc); 8,1 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 9,02 Hz); 7,71 ppm (H⁶, d, ⁴J_{H,H} = 2,08 Hz); 7,48 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,97 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,08 Hz); 3,9 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,54 Hz, N(CH₂CH₂O)₂); 3,13 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,56 Hz, N(CH₂CH₂O)₂); 2,27 ppm (3H, s, C(=O)CH₃);.

Stufe b) *N*-(5-Amino-2-nitrophenyl)morpholin

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von *N*-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)morpholin mit Salzsäure.

Ausbeute: 19,2 g (95,6 % d. Th.) gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: (rotes Öl)

IR: 3466, 3320, 3220 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2970, 2867 cm⁻¹ (ν CH), 1606 cm⁻¹ (ν C=C), 1572 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1344 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,88 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,63 Hz); 6,51 ppm (2H, s, NH₂); 6,22 ppm (H⁴H⁶, m); 3,73 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,44 Hz, N(CH₂CH₂O)₂); 2,92 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,47 Hz, N(CH₂CH₂O)₂).

Stufe c) *N*-(2,5-Diaminophenyl)morpholin-sulfat

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von *N*-(5-Amino-2-nitrophenyl)morpholin.

Ausbeute: 22,3 g (95,7 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3411 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2873 cm⁻¹ (ν CH_{Al}), 1613 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,4 - 6,6 ppm (6H, NH₃⁺); 6,83 ppm (H³, d, ³J_{H,H} = 8,44 Hz); 6,81 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 2,02 Hz); 6,72 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 8,34 Hz, ⁴J_{H,H} = 1,84

Hz); 3,76 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,33$ Hz, N(CH₂CH₂O)₂); 2,78 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 4,31$ Hz, N(CH₂CH₂O)₂).

1.3.27. Darstellung von *N*-(2,5-Diaminophenyl)piperazin-sulfat

Stufe a) *N*-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)piperazin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe a) durch Umsetzung von 2-Nitro-5-acetylaminochlorbenzol mit Piperazin.

Ausbeute: 21,5 g (81 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3435 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3039, 2920, 2853 cm⁻¹ (ν CH), 1695 cm⁻¹ (ν C=O), 1615 cm⁻¹ (ν C=C), 1558 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1366 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,32 ppm (1H, s, NHAc); 7,86 ppm (H³, d, $^3J_{H,H} = 9,01$ Hz); 7,51 ppm (H⁶, d, $^4J_{H,H} = 1,93$ Hz); 7,25 ppm (H⁴, dd, $^3J_{H,H} = 8,99$ Hz, $^4J_{H,H} = 1,97$ Hz); 2,86 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 5,65$ Hz, N(CH₂CH₂NH)₂); 2,82 ppm (4H, t, $^3J_{H,H} = 5,67$ Hz, N(CH₂CH₂NH)₂); 2,09 ppm (3H, s, C(=O)CH₃);.

Stufe b) *N*-(5-Amino-2-nitrophenyl)piperazin

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe b) durch Reaktion von *N*-(5-Acetylamino-2-nitrophenyl)piperazin mit Salzsäure.

Ausbeute: 14,6 g (93,8 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3411, 3317, 3217 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2962, 2837 cm⁻¹ (ν CH), 1608 cm⁻¹ (ν C=C), 1567 cm⁻¹ (ν_s NO₂), 1349 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 7,88 ppm (H³, d, $^3J_{H,H} = 9,66$ Hz); 6,59 ppm (2H, s, NH₂); 6,26 ppm (H⁴, dd, $^3J_{H,H} = 9,56$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,18$ Hz); 6,25 ppm (H⁶, d, $^4J_{H,H} = 2,07$ Hz); 5,2 ppm (1H, s, NH); 3,02 ppm (8H, s, N(CH₂CH₂NH)₂).

Stufe c) *N*-(2,5-Diaminophenyl)piperazin-sulfat

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.17. Stufe c) durch katalytische Reduktion von *N*-(5-Amino-2-nitrophenyl)piperazin.

Ausbeute: 13,2 g (75,8 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3436 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2848 cm⁻¹ (ν CH_{Al}), 1616 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 8,8 - 6,8 ppm (6H, NH₃⁺); 6,66 ppm (H³, s); 6,58 ppm (H⁴H⁶, d); 3,28 ppm (4H, s, N(CH₂CH₂NH₂⁺)₂); 2,97 ppm (4H, s, N(CH₂CH₂NH₂⁺)₂); 2,51 ppm (2H, s, N(CH₂CH₂NH₂⁺)₂).

1.3.28. Darstellung von *N,N*-Dimethyl-3,4-diaminoanilin-sulfat

Stufe a) *N,N*-Dimethyl-4-nitro-3-acetaminoanilin

In einem Autoklaven wurden 100 ml 1,2-Dimethoxyethan, 21,5 g (0,1 Mol) 4-Nitro-3-acetaminochlorbenzol, 20,7 g (0,15 Mol) Kaliumcarbonat und 16,9 g (0,15 Mol) 40 %ige Dimethylaminolösung vorgelegt. Man erhielt diese Mischung für acht Stunden unter Röhren auf 120 °C. Man filtrierte dann heiß von den anorganischen Salzen ab und zog das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das ausgefallene gelbe Pulver wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 21,3 g (95,4 % d. Th.)

IR: 3313 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3313, 3143, 2927 cm⁻¹ (ν CH), 1702 cm⁻¹ (ν C=O), 1622 cm⁻¹ (ν C=C), 1575, 1548 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1344, 1310 cm⁻¹ (ν, NO₂).

¹H-NMR: 10,59 ppm (1H, s, NHAc); 8,02 ppm (H⁵, d, ³J_{H,H} = 9,70 Hz); 7,63 ppm (H², d, ⁴J_{H,H} = 2,71 Hz); 6,54 ppm (H⁶, dd, ³J_{H,H} = 9,57 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,55 Hz); 3,07 ppm (6H, s, N(CH₃)₂); 2,17 ppm (3H, s, C(=O)CH₃).

Stufe b) *N,N-Dimethyl-2-nitro-5-aminoanilin*

In einer Mischung aus 75 ml Wasser und 21 ml Methanol wurden 20,3 g (0,091 Mol) N,N-Dimethyl-4-nitro-3-acetaminoanilin (aus Stufe a) vorgelegt und mit 20,7 ml konzentrierter Salzsäure eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach vollständigem Umsatz wurde der pH-Wert der Mischung mit Ammoniak auf 7 eingestellt und das Produkt ausgerührt. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 15,9 g (96,4 % d. Th.)

IR: 3468, 3348 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 2922 cm⁻¹ (ν CH), 1619 cm⁻¹ (ν C=C), 1557 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1312 cm⁻¹ (ν, NO₂).

¹H-NMR: 7,82 ppm (H⁵, d, ³J_{H,H} = 9,75 Hz); 7,25 ppm (2H, s, NH₂); 6,20 ppm (H⁶, dd, ³J_{H,H} = 9,81 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,68 Hz); 5,96 ppm (H², d, ⁴J_{H,H} = 2,67 Hz); 3,00 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

Stufe c) *N,N-Dimethyl-3,4-diaminoanilin-sulfat*

In einem 0,3-l Autoklaven wurden 14,9 g (0,082 Mol) N,N-Dimethyl-2-nitro-5-aminoanilin (aus Stufe b) mit 1 g Palladium auf Aktivkohle 10 % (Degussa) in 180 ml Methanol vorgelegt. Nach Verschließen und Inertisieren mit Stickstoff wurde bei einem Druck von 3 bar und einer Temperatur von 35 - 40 °C hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Zu der warmen Lösung gab man unter Stickstoff 1,3 g Aktivkohle und filtrierte den Katalysator ab. Die Lösung wurde unter Eiskühlung bei 5 °C mit 8,4 g 80 %iger Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 10,1 g (49,4 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

IR: 3399 cm⁻¹ (ν OH), 3222, 2856 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 1641 cm⁻¹ (ν C=C).

¹H-NMR: 7,6 - 6,4 ppm (6H, NH₃⁺); 6,94 ppm (H⁵, d, ³J_{H,H} = 8,68 Hz); 6,30 ppm (H², d, ⁴J_{H,H} = 2,47 Hz); 6,18 ppm (H⁶, dd, ³J_{H,H} = 8,70 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,47 Hz); 2,88 ppm (6H, s, N(CH₃)₂).

1.3.29. Darstellung von *N*-(3,4-Diaminophenyl)-morpholin-sulfat

Stufe a) *N*-(4-nitro-3-acetaminophenyl)-morpholin

Die Ausführung der Stufe a) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.28. Stufe a) durch Umsetzung von 4-Nitro-3-acetaminochlorbenzol mit Morpholin.

Ausbeute: 24,1 g (90,8 % d. Th.) gelbe Kristalle

IR: 3438 cm⁻¹ (ν CH_{Ar}), 3312, 3140, 2973, 2855 cm⁻¹ (ν CH), 1698 cm⁻¹ (ν C=O), 1617 cm⁻¹ (ν C=C), 1580 cm⁻¹ (ν_{as} NO₂), 1312 cm⁻¹ (ν_s NO₂).

¹H-NMR: 10,43 ppm (1H, s, NHAc); 7,98 ppm (H⁵, d, ³J_{H,H} = 9,55 Hz); 7,70 ppm (H², d, ⁴J_{H,H} = 2,69 Hz); 6,78 ppm (H⁶, dd, ³J_{H,H} = 9,59 Hz, ⁴J_{H,H} = 2,72 Hz); 3,73 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,85 Hz, N(CH₂CH₂)₂O); 3,35 ppm (4H, t, ³J_{H,H} = 4,91 Hz, N(CH₂CH₂)₂O); 2,15 ppm (3H, s, C(=O)CH₃).

Stufe b) *N*-(4-nitro-3-aminophenyl)-morpholin

Die Herstellung in der Stufe b) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.28. Stufe b) durch Reaktion von *N*-(4-nitro-3-acetaminophenyl)-morpholin mit Salzsäure.

Ausbeute: 15,3 g (84,4 % d. Th.)

Stufe c) *N*-(3,4-diaminophenyl)-morpholin-sulfat

Die Herstellung in der Stufe c) erfolgte analog zu Beispiel 1.3.28. Stufe c) durch katalytische Reduktion von *N*-(4-nitro-3-aminophenyl)-morpholin.

Ausbeute: 15,4 g (85,8 % d. Th.)

Schmelzpunkt: > 200 °C

2. Ausfärbungen

2.1. Färbemittel:

auf Cremebasis C1

Natriumlaurylsulfat (70%ig) 2,5 g

Ölsäure 1,0 g

Natriumsulfit, wasserfrei 0,6 g

Cetyl-Stearylalkohol 12,0 g

Myristylalkohol	6,0 g
Propylenglykol	1,0 g
Ammoniak, 25%	10,0 g
Oxidationsfarbstoffvorprodukte	x,x g
Wasser	ad 100 g

auf Cremebasis C2

Ölsäure	1,2 g
Natriumdithionit	0,5 g
Laurylalkoholdiglykolethersulfat,	
Natriumsalz (28 %ige Lsg.)	6,2 g
Cetyl-Stearylalkohol	18,0 g
Ammoniak, 25%	7,5 g
Oxidationsfarbstoffvorprodukte	x,x g
Wasser auf 100 g	

auf Gelbasis G1

Ölsäure	12,0 g
Isopropanol	12,0 g
Nonoxynol-4	5,0 g

Ammoniak, 25 %	10,0 g
Natriumsulfit, wasserfrei	0,5 g
Oxidationsfarbstoffvorprodukte	x,x g
Wasser	ad 100 g

2.2. Oxidationsfarbstoffvorprodukte

- gemäß Formel (I)

- (I-1) N-(2,4-Diaminophenyl)-ethanolamin-sulfat
- (I-2) 2,4-Diamino-N,N-diethylanilin-sulfat
- (I-3) N-(2,4-Diaminophenyl)-pyrrolidin-sulfat
- (I-4) N,N-Dimethyl-2,4-diaminoanilin-sulfat
- (I-5) N-(2,4-Diaminophenyl)morpholin-sulfat
- (I-6) N-[4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminophenyl]piperidin-sulfat

- (I-7) N-{2-Amino-4-[di-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}pyrrolidin-sulfat
- (I-8) N-[N,N-Diethylaminoethyl]-2-amino-4-(3-hydroxypropylamino)anilin-sulfat
- (I-9) N-[2-Amino-4-(3-hydroxypropylamino)-phenyl]azepan-sulfat
- (I-10) N,N-Dimethyl-2,5-diaminoanilin-sulfat
- (I-11) N-(2,5-Diaminophenyl)morpholin-sulfat
- (I-12) N-(2,5-Diaminophenyl)pyrrolidin-sulfat
- (I-13) N,N-Diethyl-2,5-diaminoanilin
- (I-14) N-(2,5-Diaminophenyl)piperazin
- (I-15) N-Methyl-2,5-diaminoanilin-sulfat
- (I-16) N,N-Dimethyl-3,4-diaminoanilin-sulfat

- Entwickler-Komponenten

- (E-1) p-Aminophenol
 - (E-2) 2-(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylenediamin-sulfat
 - (E-3) p-Phenylenediamin-dihydrochlorid
 - (E-4) 2,5-Diaminotoluol-sulfat
 - (E-5) 4-Amino-m-cresol
- Kuppler-Komponenten

- (K-1) Resorcin
- (K-2) m-Aminophenol
- (K-3) 4-Amino-2-hydroxytoluol
- (K-4) 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol-sulfat

2.3. Verfahren

50 g des Färbemittels wurden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g H₂O₂-Lösung (6%ig in Wasser) gemischt und mittels eines Pinsels auf 100%ig ergrautes Haar (4 g Färbemittel pro g Haar) aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Färbemittel auf Cremebasis abgespült und das Haar getrocknet. Im Falle der Gel-Basis wurde das Haar nach dem Ausspülen der Farbmasse nachshampooiert und das Haar getrocknet.

2.4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Ausfärbungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Basis	Oxidationsfarbstoffvorprodukte	Farbton
C1	2,65 g I-1 + 1,09 g E-1	gleichmäßig hellbraunrot
C1	2,65 g I-1 + 1,52 g E-2	gleichmäßig mittelbraun
C1	2,65 g I-1 + 1,08 g E-4	gleichmäßig dunkelbraun
C1	2,65 g I-1 + 1,23 g E-5	gleichmäßig hellbraunrot
C1	2,65 g I-4 + 1,10 g K-1	gleichmäßig olivorange
C1	2,65 g I-4 + 1,09 g K-2	gleichmäßig grünblau
C1	2,65 g I-4 + 1,23 g K-3	gleichmäßig azurblau
C1	2,65 g I-4 + 2,80 g K-4	gleichmäßig marineblau
G1	2,66 g I-2 + 1,10 g K-1	braunviolett
G1	2,66 g I-2 + 1,09 g E-1	hellgoldblond
G1	2,66 g I-2 + 1,52 g E-2	hellaschblond
G1	2,66 g I-2 + 1,08 g E-3	hellaschviolett
G1	2,66 g I-2 + 1,22 g E-4	hellaschblond
G1	2,66 g I-2 + 1,23 g E-5	lichtgoldblond
C1	2,75 g I-3 + 1,09 g E-1	mittelgoldblond
C1	2,49 g I-10 + 1,10 g K-1	gleichmäßig olivorange
C1	2,49 g I-10 + 1,09 g K-2	gleichmäßig grünblau
C1	2,49 g I-10 + 1,23 g K-3	gleichmäßig azurblau
C1	2,49 g I-10 + 2,80 g K-4	gleichmäßig marineblau
G1	2,91 g I-11 + 1,10 g K-1	braunviolett
G1	2,91 g I-11 + 1,09 g K-2	blaugrau
G1	2,91 g I-11 + 1,23 g K-3	aschviolett
G1	2,91 g I-11 + 2,80 g K-4	blaugrau
G1	2,49 g I-15 + 1,09 g E-1	hellviolettrot
C1	2,49 g I-15 + 1,09 g E-2	hellviolettrot
G1	2,49 g I-15 + 1,38 g E-3	dunkelviolettrot
C2	2,49 g I-15 + 1,09 g E-4	dunkelviolettbraun
C1	2,49 g I-16 + 1,09 g E-1	gleichmäßig hellgoldbraun
C1	2,49 g I-16 + 1,52 g E-2	gleichmäßig hellbraun
C1	2,49 g I-16 + 1,38 g E-3	gleichmäßig mittelbraun

C1	2,49 g I-16 + 1,22 g E-4	gleichmäßig hellbraun
G1	2,91 g I-16 + 1,23 g E-5	hellbraunorange
G1	2,49 g I-16 + 1,10 g K-1	hellbraunrot
C2	2,49 g I-16 + 1,09 g K-2	dunkelgrün
G1	2,49 g I-16 + 1,23 g K-3	blaugrün
C2	2,49 g I-16 + 2,80 g K-4	dunkelblauviolett

Weiterhin wurden durch Kombination der im folgenden genannten Oxidationsfarbstoffvorprodukte die aufgeführten Ausfärbungen erhalten:

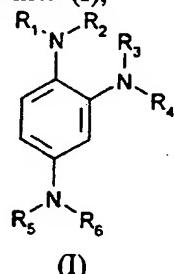
I-3 +	E-2	aschviolett
I-3 +	E-4	hellbraunrot
I-3 +	E-5	hellblondkupfer
I-4 +	E-1	hellbraun
I-4 +	E-2	dunkelgrau
I-4 +	E-3	tiefblauschwarz
I-4 +	E-4	dunkelgrauschwarz
I-4 +	E-5	hellaschbraun
I-5 +	E-1	hellbraunviolett
I-5 +	E-2	aschgraublau
I-5 +	E-3	tiefblauschwarz
I-5 +	E-4	aschgraublau
I-5 +	E-5	hellgoldblond
I-6 +	E-1	braunrot
I-6 +	E-2	dunkelviolett
I-6 +	E-4	aschviolett
I-6 +	E-5	aschrotviolett
I-7 +	E-1	hellgoldblond
I-7 +	E-2	aschgraubraun
I-7 +	E-4	dunkelaschblond
I-7 +	E-5	hellgoldblond
I-8 +	E-1	hellgoldblond
I-8 +	E-2	hellaschgrau
I-8 +	E-3	dunkelblond
I-8 +	E-4	hellaschblond

I-8 +	E-5	lichtblond
I-9 +	E-1	hellblond-kupfer
I-9 +	E-2	mittelaschgrau
I-9 +	E-3	mittelbraunviolett
I-9 +	E-4	dunkelaschblond
I-9 +	E-5	lichtblond-kupfer
I-12 +	K-1	silbergrau-cendre
I-12 +	K-2	aschgrau-cendre
I-12 +	K-3	grüngrau
I-12 +	K-4	violettgrau
I-13 +	K-1	cendre
I-13 +	K-2	oliv-violett
I-13 +	K-3	violettgrau
I-13 +	K-4	blauviolett
I-14 +	K-1	braunviolett
I-14 +	K-2	graugrün
I-14 +	K-3	violettbrau
I-14 +	K-4	blaugrau
I-15 +	K-1	hellviolett
I-15 +	K-2	hellviolett
I-15 +	K-3	hellviolett
I-15 +	K-4	dunkelviolett
I-11 +	E-1	mittelgoldblond
I-11 +	E-2	dunkelblond
I-11 +	E-3	hellbraun
I-11 +	E-4	mittelgoldblond
I-11 +	E-5	hellgoldblond
I-12 +	E-1	mittelgoldblond
I-12 +	E-2	hellaschblond
I-12 +	E-3	hellbraun
I-12 +	E-4	mittelgoldblond
I-12 +	E-5	hellaschblond
I-13 +	E-1	mittelgoldblond
I-13 +	E-2	hellaschviolett
I-13 +	E-3	hellbraun

I-13 +	E-4	mittelblond
I-13 +	E-5	hellaschblond
I-14 +	E-1	mittelgoldblond
I-14 +	E-2	hellaschblond
I-14 +	E-3	hellbraun
I-14 +	E-4	mittelgoldblond
I-14 +	E-5	hellaschblond
I-10 +	E-1	hellblondkupfer
I-10 +	E-2	hellgoldblond
I-10 +	E-3	mittelbraun
I-10 +	E-4	hellgoldblond
I-10 +	E-5	orangerot

Patentansprüche

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von keratinischen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Oxidationsfarbstoffvorprodukt mindestens ein Diaminoanilin der allgemeinen Formel (I),



in der R₁ bis R₆ unabhängig voneinander stehen für

- Wasserstoff,
- eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe,
- eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe,
- eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe,
- eine Amino-(C₂-C₃)-alkylgruppe, bei der die Aminogruppe auch einen oder zwei (C₁-C₄)-Alkylreste tragen kann, oder
- eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe

mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R₁ bis R₆ gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und

R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ und/oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-Ring oder eine Morpholino-, Thiomorpholino- oder Piperazinogruppe, die am Stickstoffatom einen weiteren Substituenten R₇ trägt, der ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkyl-, einer Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder einer 2,3-Dihydroxypropylgruppe

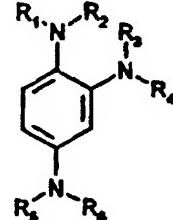
und die drei verbliebenen Wasserstoffatome am Benzolring unabhängig voneinander auch ersetzt sein können durch ein Halogenatom oder eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe,

oder deren physiologisch verträgliche Salze mit anorganischen und organischen Säuren enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei der Gruppen R₁ bis R₆ nicht für Wasserstoff stehen
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Gruppen -NR₁R₂, -NR₃R₄ oder -NR₅R₆ steht für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-Ring oder eine Morpholino-, Thiomorpholino- oder Piperazinogruppe, die am Stickstoffatom einen weiteren Substituenten R₇ trägt, der ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkyl-, einer Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder einer 2,3-Dihydroxypropylgruppe.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (I) in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen direktziehenden Farbstoff enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Metallsalz oder einen Metallkomplex enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall ausgewählt ist aus Kupfer, Mangan, Kobalt, Selen, Molybdän, Wismut und Ruthenium.
10. Verwendung von Diaminoalkanen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Färbung von keratinischen Fasern.



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : A61K 7/13		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/01106 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Januar 1998 (15.01.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03521</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 26 617.3 3. Juli 1996 (03.07.96) DE 196 26 744.7 3. Juli 1996 (03.07.96) DE 196 26 682.3 3. Juli 1996 (03.07.96) DE </p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HANS SCHWARZKOPF GMBH [DE/DE]; Hohenzollernring 127, D-22763 Hamburg (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BITTNER, Andreas, Joachim [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Strasse 21, D-63071 Offenbach (DE). KLEEN, Astrid [DE/DE]; Vennhauser Allee 203, D-40627 Düsseldorf (DE).</p> <p>(74) Anwalt: FOITZIK, Joachim, Kurt; Henkel KGaA, Patente (TTP), D-40191 Düsseldorf (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 5. März 1998 (05.03.98)</p>	
<p>(54) Title: OXIDATION DYES</p> <p>(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to oxidation dyes which are particularly suitable for dyeing keratin fibres. Said dyes contain as the preliminary oxidation dye at least one diamino aniline of the general formula (I), in which R₁ to R₆ independently of each other are hydrogen, a (C₁-C₄) alkyl group, a hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl group, a (C₁-C₄)-alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl group, an amino-(C₂-C₃)-alkyl group in which the amino group can also have one or two (C₁-C₄)-alkyl radicals, or a 2,3-dihydroxypropyl group provided that not all substituents R₁ to R₆ are simultaneously hydrogen, and R₁ and R₂ and/or R₃ and R₄ and/or R₅ and R₆ along with the nitrogen atom to which they are attached are also an aziridine ring, an azetidine ring, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, an azepane ring, an azocine ring or a morpholino group, thiomorpholino group or piperazino group which has another substituent R₇ on the nitrogen atom which is selected from hydrogen, a (C₁-C₄) alkyl group, a hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl group, a (C₁-C₄)-alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl group, an amino-(C₂-C₃)-alkyl group or a 2,3-dihydroxypropyl group, and the three remaining hydrogen atoms on the benzol ring can also be replaced independently of each other by a halogen atom or a (C₁-C₄) alkyl group, or the physiologically tolerable salts thereof with inorganic and organic acids. Shades of colour are obtained which have a high level of brilliancy and colour fastness.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Oxidationsfärbemittel, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukt mindestens ein Diaminoanilin der allgemeinen Formel (I), in der R₁ bis R₆ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine Amino-(C₂-C₃)-alkylgruppe, bei der die Aminogruppe auch einen oder zwei (C₁-C₄)-Alkylreste tragen kann, oder eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe mit der Maßgabe, daß nicht alle Substituenten R₁ bis R₆ gleichzeitig für Wasserstoff stehen, und R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ und/oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch stehen können für einen Aziridin-, Azetidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Azepan-, Azocin-Ring oder eine Morphilino-, Thiomorpholino- oder Piperazinogruppe, die am Stickstoffatom einen weiteren Substituenten R₇ trägt, der ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkyl-, einer Hydroxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₂-C₃)-alkyl-, einer Amino-(C₂-C₃)-alkyl- oder einer 2,3-Dihydroxypropylgruppe und die drei verbliebenen Wasserstoffatome am Benzolring unabhängig voneinander auch ersetzt sein können durch ein Halogenatom oder eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, oder deren physiologisch verträgliche Salze mit anorganischen und organischen Säuren enthalten, eignen sich hervorragend zum Färben keratinischer Fasern. Es werden Farbnuancen mit hoher Brillanz und Echtheit erhalten.</p>			



(I)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 505 442 A (GILLETTE) 15 December 1967 see claims 1,2,6 see examples 7-9 -----	1,4,7,10
X	FR 1 136 996 A (MONSAVON-L'OREAL) 22 May 1957 see claims A,B see page 2, column I -----	1,10
X	GB 2 018 836 A (L'OREAL) 24 October 1979 see claims 1,11,16-18,23,26,29 see page 3, line 1 - page 4, line 15 see page 5, line 36-47 -----	1-7,10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

20 January 1998

Date of mailing of the international search report

26/01/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 1505442 A	26-02-68	GB 1056250 A GB 1063979 A		
FR 1136996 A	22-05-57	BE 552580 A CH 355566 A DE 1042180 B NL 98806 C NL 212112 A		
GB 2018836 A	24-10-79	FR 2421606 A BE 875341 A CA 1141665 A CH 641952 A DE 2913808 A JP 1669790 C JP 55006570 A JP 63048844 B US 4566875 A		02-11-79 05-10-79 22-02-83 30-03-84 11-10-79 12-06-92 18-01-80 30-09-88 28-01-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03521

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 1 505 442 A (GILLETTE) 15. Dezember 1967 siehe Ansprüche 1,2,6 siehe Beispiele 7-9 ---	1,4,7,10
X	FR 1 136 996 A (MONSANTON-L'OREAL) 22. Mai 1957 siehe Ansprüche A,B siehe Seite 2, Spalte 1 ---	1,10
X	GB 2 018 836 A (L'OREAL) 24. Oktober 1979 siehe Ansprüche 1,11,16-18,23,26,29 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 15 siehe Seite 5, Zeile 36-47 ----	1-7,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. Januar 1998

26/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peeters, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 1505442 A	26-02-68	GB	1056250 A	
		GB	1063979 A	
FR 1136996 A	22-05-57	BE	552580 A	
		CH	355566 A	
		DE	1042180 B	
		NL	98806 C	
		NL	212112 A	
GB 2018836 A	24-10-79	FR	2421606 A	02-11-79
		BE	875341 A	05-10-79
		CA	1141665 A	22-02-83
		CH	641952 A	30-03-84
		DE	2913808 A	11-10-79
		JP	1669790 C	12-06-92
		JP	55006570 A	18-01-80
		JP	63048844 B	30-09-88
		US	4566875 A	28-01-86